

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 21	NUMERO <b>459646</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 8.6.77	

20 JUL. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
700.640	28.6.76	estadounidenses
743.879	22.11.76	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO DE PRODUCCION DE UN POLIETER-POLIUREIDO

71 SOLICITANTE (S)
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
135 East 42nd Street - New York, New York 10017 Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Heinz Schulze, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

Esta invención se refiere en general a compuestos terminados en grupos ureido y, más especialmente, a compuestos polioxialquilenos terminados en grupos ureido sustituidos o no sustituidos y a un método para la preparación de estos compuestos.

5

Los compuestos terminados en ureido son conocidos en general. Estos compuestos tienen muchas aplicaciones conocidas. Entre la más conocida se encuentra la policondensación con aldehído para formar resinas de urea-aldehído.

10

También son conocidos los compuestos alifáticos o aromáticos con un solo grupo ureido terminal. En la patente estadounidense 2.145.242 se indica que pueden producirse compuestos alifáticos terminados en diureido por reacción de urea con una diamina alifática donde cada amino terminal contiene como mínimo un hidrógeno lábil.

15

También son conocidos los compuestos alifáticos o aromáticos con uno o más grupos ureileno. Se conocen varias ureas y ureas sustituidas como las descritas en las patentes estadounidenses 3.294.749, 2.713.569, 3.386.956, 3.386.955, 3.55.372 y 3.639.338:

20

Además, se ha demostrado que los compuestos de polioxialquilenpoliamina que terminan en grupos amino primarios o secundarios forman compuestos de ureileno. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar la trietilentetramina con urea a temperaturas de 120 a 160°C para formar polímeros resinosos termoplásticos que son solubles en alcoholes, cetonas y ésteres pero insolubles en hidrocarburos y presentan solamente una solubilidad limitada en agua.

25

30

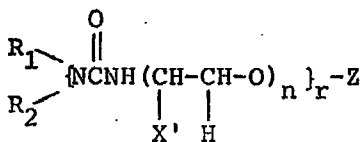
Además, se ha descubierto que las diaminas primarias alifáticas, especialmente aquellas donde los grupos amino es-

POOR  
QUALITY

1 t n separados por grupos alquilenhidrocarbonados, forman  
compuestos monoméricos cristalinos cuando reaccionan con  
urea. Estos compuestos presentan puntos de fusión relati-  
vamente elevados, es decir de 180-190 C y son relativamente  
5 insolubles incluso en alcohol a ebullición. Además, la pa-  
tente estadounidense 2.145.242 indica que las monooxiaminas  
forman ureas con características similares.

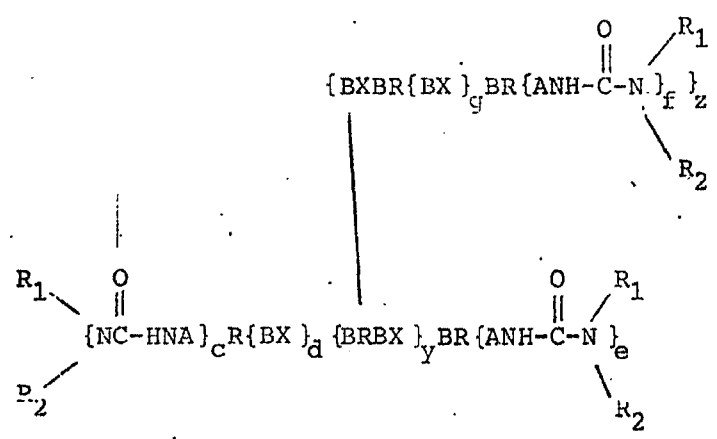
Ahora se ha descubierto que una cierta clase de com-  
puestos de poliéter terminados en grupos amino primarios for-  
man poliéter-poliureidos y poliureidos sustituidos. Estos  
10 compuestos son útiles como aditivos para las resinas ep xi-  
das. Los compuestos con un grupo terminal ureido no sustitui-  
do forman soluciones homogéneas con formaldehido acuoso y  
disolventes. Los compuestos sustituidos alifáticos superio-  
res son útiles como ceras y materiales termoplásticos. Ade-  
más, los compuestos de esta invención son útiles para redu-  
cir la capacidad de las espumas fenólicas de arder humeando  
15 a temperaturas elevadas.

Esta invención proporciona un poliéter-poliureido  
20 constituido por un polioxialquilenos terminado en ureido sus-  
tituido de fórmula:



25 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, son hi-  
drógeno o un radical con carácter de radical hidrocarbonado  
monovalente alifático, cicloalifático o aromático; X es hi-  
drógeno, metilo o etilo; Z es un radical hidrocarbonado de  
2 a 5 átomos de carbono que forma 2, 3 o 4 uniones éter ex-  
ternas; n es un número de 1 a 20 aproximadamente y r es 2,  
30

1 3 o 4; o de fórmula:



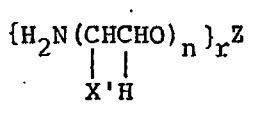
5

10 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son los definidos anteriormente; A es un radical polioxialquileno de 1 a 17 grupos oxialquileno aproximadamente; B es un radical polioxialquilenamino que contiene alrededor de 1 a 17 grupos oxialquileno; R es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma 2, 3 o 4 enlaces oxicarbono con A y B; X es un radical C=O, un radical C=S o un radical derivado de un isocianato difuncional que contiene dos grupos -NHC-;



15 c y d son cada uno de ellos 1, 2 o 3; la suma de c y d está comprendida entre 1 y 4; e es 1, 2 o 3; f es 1, 2 o 3; g es 1, 2 o 3, y es un número de 0 a 5 aproximadamente y z es un número igual a 0, 1 o 2.

20 En una realización de la invención, los nuevos compuestos terminados en poliéterureido se forman por reacción de un compuesto formador de ureido con una polioxialquilenpoliamina de fórmula



25 donde X', Z, n y r tienen el significado dado anteriormente, en una relación molar de una molécula de compuesto formador de grupo ureido por cada grupo amino primario terminal.

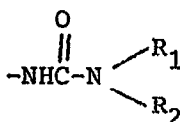
30

1 De acuerdo con otra realización de la invención, el material polioxialquilenpoliamínico se hace reaccionar primero con compuestos formadores de ureileno o de tioureileno para formar un condensado de poliéter-urea o tiourea con grupos amino primarios terminales. Después el condensado se hace reaccionar con un compuesto formador de ureido en la relación anterior para formar un material de poliéter-urea o tiourea terminado en poliureido.

5 De acuerdo con una realización preferida, se prepara un poliéter-poliureido por reacción de una polioxialquilen-diamina o triamina, con un peso molecular de 400 a 2000 aproximadamente, con urea, a una temperatura de 130 a 140°C aproximadamente, hasta que cesa el desprendimiento de amoníaco gaseoso y destilando el producto de reacción crudo a unos 100-110°C a vacío para recuperar el producto.

15 De acuerdo con otra realización preferida, se prepara un poliéter terminado en poliureido monosustituído por reacción de la polioxialquilen-diamina o triamina, con un peso molecular de 400 a 2000 aproximadamente, con un isocianato de arilo o alquilo, a una temperatura de 50 a 200°C aproximadamente. Después el producto de reacción crudo se destila a unos 100-110°C a vacío para recuperar el producto.

20 Los nuevos poliéteres terminados en poliureido de acuerdo con esta invención son los compuestos que contienen uno o más radicales polioxialquileno y dos o más grupos ureido que terminan la cadena de polioxialquileno. Los ureidos son grupos ureido monovalentes sustituidos de fórmula



1 donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados dados anteriormente.

5 Los radicales alifáticos monovalentes adecuados son radicales lineales o ramificados, saturados o insaturados. Los radicales alicíclicos adecuados son radicales monocíclicos y alicíclicos puenteados.

De acuerdo con los grupos ureido sustituidos adecuados aquí incluidos, el grupo al que está unido el  $-C-NH-$ ,



10 puede estar constituido por uno o dos radicales hidrocarbonados unidos al nitrógeno a través de átomos de carbono saturados e incluye radicales donde los dos átomos de carbono unidos al nitrógeno forman parte del mismo radical hidrocarbonado divalente que, junto con el nitrógeno, constituye un radical amino secundario cíclico. Además se observará que  
15 no es crítico que el radical o los radicales unidos al nitrógeno sean completamente hidrocarbonados. Pueden ser radicales sustituidos tales como los análogos oxa, tia y aza de los hidrocarburos correspondientes, siempre que los radicales enlazados tengan carácter de grupos alifáticos o cicloalifáticos.  
20

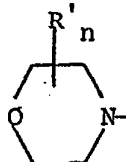
Los radicales aromáticos monovalentes adecuados son aromáticos monocíclicos y policíclicos que incluyen los arenos complejos monocíclicos y policíclicos así como los compuestos aromáticos policíclicos. Se observará que no es crítico que el radical aromático unido al nitrógeno sea completamente hidrocarbonado siempre que tenga el carácter de radical hidrocarbonado aromático monocíclico o policíclico.  
25 El radical aromático puede estar sustituido con grupos alifáticos saturados o insaturados como se ha descrito antes, siempre que el nitrógeno con dichos grupos unidos mantenga  
30

1 su carácter de ureileno.

Preferiblemente,  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno o radicales alquilo, alqueno, alcadieno y alca-  
5 trieno de 1 a 20 átomos de carbono o radicales arilo, alca-  
rilo o aralquilo monocíclico o policíclico o radicales aro-  
máticos de anillos fusionados de 6 a 30 átomos de carbono o  
bien  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están  
enlazados, forman un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros  
como morfolino, C-alquil(sustituído)morfolino, piperazino,  
10 C-alquil(sustituído)piperazino o pirrolidino.

Más preferiblemente,  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente  
hidrógeno o un radical alquilo de cadena lineal o ramificada  
de 1 a 10 átomos de carbono y todavía mejor de 1 a 4 átomos  
de carbono o son radicales arilo monocíclico, alcarilo o aral-  
15 quilo de 6 a 12 átomos de carbono o radicales alqueno o  
alcadieno lineales o ramificados, de 2 a 10 átomos de car-  
bono y todavía mejor de 3 a 8 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización preferida,  $R_1$  y  $R_2$ ,  
en la fórmula anterior, junto con el átomo de nitrógeno al  
20 que está unido cada uno de ellos, forman un anillo heterocí-  
clico. Preferiblemente, estos compuestos son morfolas des-  
critas por la fórmula:



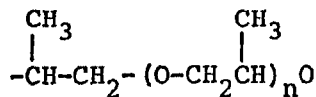
25 donde  $R'$  es un radical alquilo como metilo o etilo y simila-  
res y  $n$  es 0 o un número entero de 1 a 4. De acuerdo con la  
realización más preferida, los compuestos terminados en urei-  
do sustituido son de fórmula:

30

---



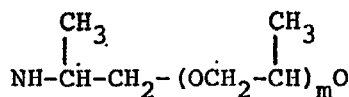
1



donde n tiene un valor de 0 a 16, preferiblemente de 1 a 10;

B corresponde a la fórmula:

5



donde m tiene un valor de 0 a 16, preferiblemente de 1 a 10;

c y d son cada uno de ellos 1 o 2, siendo su suma igual a 2

o 3; e, f y g son cada uno de ellos 1 o 2; z es 0 o 1; y es

10

un número de 1 a 4; X es un grupo C=O y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son indepen-

dientemente hidrógeno, alquilo o fenilo o bien R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, jun-

to con el nitrógeno al que están unidos, forman un grupo mor-

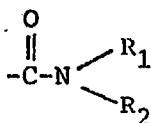
folino.

15

En general, los poliéteres terminados en ureido sustituido de esta invención se forman por reacción de las polioxialquilenpoliaminas con un compuesto formador de ureido.

Generalmente, como la polioxialquilenpoliamina reaccionante ya contiene grupos amino primarios terminales, pueden utilizarse compuestos que proporcionen el radical

20



donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son los definidos anteriormente.

25

En general, los poliéter-ureidos de esta invención se forman por reacción de la polioxialquilenpoliamina con un compuesto formador de ureido. El compuesto formador de

ureido no sustituido más preferido es la urea. Cuando se em-

plea urea como sustancia reaccionante, la reacción transcurre

con desprendimiento de amoníaco y los grupos amino pri-

30

maricos terminales de la polioxialquilenpoliamina se convier-

1 ten directamente en grupos ureido.

5 Aunque la urea es el compuesto formador de ureido no sustituido preferido, pueden utilizarse en esta invención otros compuestos formadores de ureido no sustituido. Como la polioxialquilenpoliamina reaccionante contiene ya grupos amino primarios terminales, pueden utilizarse compuestos que proporcionen el radical  $\text{-C-NH}_2$ . Son ejemplos de estos compues



10 tos los isocianatos de fórmula general  $\text{M}^+\text{NCO}^-$ , donde  $\text{M}^+$  es generalmente un metal alcalino, como potasio o sodio. Los isocianatos preferidos que pueden utilizarse de acuerdo con esta realización de la invención son el isocianato sódico y potásico, fundamentalmente debido a su disponibilidad.

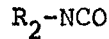
15 La funcionalidad de la polioxialquilenpoliamina depende del número de grupos amino primarios terminales. Se observará que cada mol de compuesto formador de ureido reacciona con un solo grupo amino primario terminal de la polioxialquilenpoliamina. Es especialmente importante que en la formación de los compuestos de esta invención se mantenga una relación molar específica de sustancias reaccionantes. Específicamente, se requiere alrededor de 1 mol de compuesto formador de ureido por cada grupo amino de la polioxialquilenpoliamina. Así, por ejemplo, con una diamina se utilizan alrededor de 2 moles de compuesto formador de ureido. Preferiblemente esta reacción se lleva a cabo en presencia de un ligero exceso de compuesto formador de ureido para garantizar la conversión completa de los grupos amino. Se observará que para ciertas aplicaciones puede ser conveniente un mayor exceso de compuesto formador de ureido, por ejemplo en la formación de resinas de urea-aldehído.

20

25

30

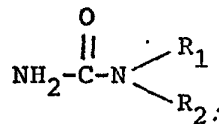
1 Cuando se desea un producto monosustituído, es decir, donde  $R_1$  es hidrógeno, el poliéter terminado en amina se hace reaccionar con un isocianato de fórmula:



5 donde  $R_2$  es el definido anteriormente.

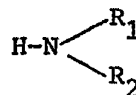
De acuerdo con este método, las sustancias reaccionantes se mezclan simplemente en las relaciones molares correctas en una vasija de reacción adecuada y se calientan hasta que se produce la reacción.

10 Cuando se desean productos disustituídos, pueden utilizarse otros métodos para formar los productos deseados. Por ejemplo, pueden utilizarse ureas sustituidas de fórmula:



15 donde  $R_1$  y  $R_2$  son los definidos anteriormente. Sin embargo, no se prefiere este método debido a la tendencia de los compuestos formados a experimentar transposiciones.

20 De acuerdo con otro método, se hace reaccionar un polioxialquilen-poliisocianato con una amina primaria o secundaria de fórmula:



25 donde  $R_1$  y  $R_2$  son los definidos anteriormente.

La reacción entre el polioxialquilen-poliisocianato y la amina primaria o secundaria se lleva a cabo generalmente a la temperatura ambiente o a temperatura elevada y en fase líquida.

30 Las sustancias reaccionantes antes descritas se mez-

1           clan en cualquier forma deseada para formar una mezcla ínti-  
ma de las mismas. Una forma conveniente de realizar el pro-  
cedimiento consiste en introducir las sustancias reaccionan-  
tes en una vasija de reacción adecuada, provista de medios  
5           de transmisión de calor y agitación. Las sustancias reaccio-  
nantes pueden agregarse al sistema en cualquier orden, inde-  
pendientemente o en mezcla. Es conveniente efectuar la reac-  
ción a temperaturas suficientes para que se forme el produc-  
to deseado.

10           El polioxialquilen-poliisocianato puede prepararse  
por procedimientos convencionales de fosgenación, conocidos  
en este campo. La funcionalidad del polioxialquilen-poliiso-  
cianato depende del número de grupos isocianato terminales.

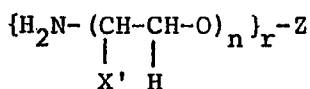
15           Se observará que cada mol de amina reacciona con un  
solo grupo isocianato del polioxialquilen-poliisocianato.  
Es especialmente importante que en la formación de los com-  
puestos de esta invención se mantenga una relación molar es-  
pecífica de sustancias reaccionantes. Específicamente, se  
20           requiere alrededor de una molécula de amina (compuesto forma-  
dor de ureido) por cada grupo isocianato (amino) del polioxi-  
álquilen-poliisocianato (amina). Así, por ejemplo, con un  
diisocianato se emplean alrededor de 2 moles de compuesto  
amínico. Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en  
presencia de un ligero exceso de compuesto amínico para ga-  
25           rantizar la conversión completa de los grupos isocianato.  
El proceso se lleva a cabo convenientemente a una temperatu-  
ra comprendida entre una temperatura superior a la ambiente  
y 200°C, y preferiblemente entre 50 y 150°C, bajo una pre-  
sión suficiente para mantener la masa de reacción en fase  
30           líquida. Adecuadamente estas presiones pueden ser desde sub-

1 atmosféricas hasta superatmosféricas pero habitualmente la  
reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica.

5 De acuerdo con otro método, se fosgena una amina se-  
cundaria para producir el correspondiente cloruro de carbo-  
nilo. El cloruro de carbonilo se hace reaccionar después  
con la diamina para formar los productos terminados en urei-  
do disustituído, útiles como aditivos en esta invención.

10 Otros métodos de preparación son la síntesis del co-  
rrespondiente carbamato de alquileo mediante el uso de un  
carbonato de alquilo, v.g. carbamato de fenilo, de acuerdo  
con Methoden Der Organischen Chemie, vol. VIII, pág. 161.

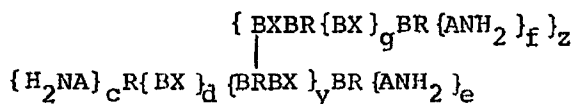
Las polioxialquilen-poliaminas útiles en la formación  
de los poliéter-poliureidos sustituidos de esta invención  
pueden ser descritas por la fórmula:



donde X', Z, n y r tienen el significado dado anteriormente.

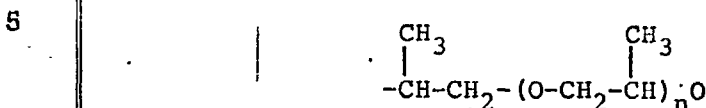
20 Las polioxialquilenpoliaminas más preferidas son las  
polioxipropilendiaminas donde X es metilo, n tiene un valor  
de 2 a 17, Z es un radical 1,2-propileno y r es 2 o 3. Estas  
polioxialquilen-poliaminas pueden prepararse por métodos co-  
nocidos como los descritos en las patentes estadounidenses  
3.236.895 y 3.654.370. Análogamente, las poliaminas anterio-  
res se fosgenan para producir los correspondientes isocianatos.

25 Los precursores de poliéter-ureileno o tioureileno  
que pueden reaccionar con los compuestos formadores de ureido  
sustituído de acuerdo con este aspecto de la invención pueden  
responder a la fórmula:



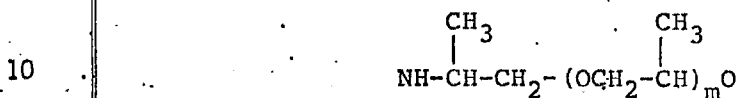
1 donde A, B, R, X, c, d, e, f, g, y y z tienen el significado dado anteriormente.

Preferiblemente, estos precursores son descritos por la fórmula anterior donde A responde a la fórmula:



donde n tiene un valor de 0 a 16, preferiblemente de 1 a 10;

B responde a la fórmula:



donde m tiene un valor de 0 a 16, preferiblemente de 1 a 10;

c y d son cada uno de ellos 1 o 2 y su suma es 2 o 3; e, f

y g son cada uno de ellos 1 o 2; z es 0 o 1; y es un número

de 1 a 4 y X es un radical C=O.

15 Estos compuestos se preparan por la conocida fosgenación de una amina que se hace reaccionar con el precursor de ureilen- o tioureilen-amina anterior.

20 El compuesto de poliéter-ureileno terminado en un grupo amino primario se forma preferiblemente por reacción de 2,0 a 1,2 moles de la polioxipropileno poliamina con un mol de urea, a una temperatura de 100 a 200°C..

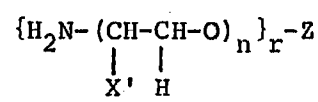
25 Estos poliéter-ureilenos pueden formarse por reacción de una polioxialquilenpoliamina donde el alquileno contiene de 2 a 4 átomos de carbono aproximadamente con urea, un compuesto formador de ureileno o un isocianato orgánico bifuncional.

30 El poliéter-tioureileno terminado en un grupo amino primario puede formarse por reacción de una polioxialquilenpoliamina donde el grupo alquileno contiene de 2 a 4 átomos de carbono con tiourea, un compuesto formador de tioureileno

1 o disulfuro de carbono.

5 El compuesto de poliéter-tioureileno más preferido es el formado por reacción de 5,0 a 1,2 moles de polioxipropileno poliamina, con un peso molecular de 200 a 2000, con un mol de disulfuro de carbono, a una temperatura de 10 a 150°C. Se ha encontrado que la adición de más de 0,5 moles de disulfuro de carbono por mol de polioxialquilenpoliamina produce mezclas de reacción muy viscosas. Por lo tanto, pueden utilizarse disolventes adecuados no perjudiciales, muy conocidos en este campo, para facilitar la reacción cuando se emplean más de 0,5 moles de disulfuro de carbono por mol de polioxialquilenpoliamina.

10 Una clase preferida de polioxialquilenpoliaminas útiles en la formación de los compuestos de poliéter puede ser descrita por la fórmula:



15 donde X', Z, m y r tienen el significado dado anteriormente.

20 En el caso más preferido, X es un radical metilo, n tiene un valor de 1 a 10, Z es 1,2-propileno y r es 2.

25 Siempre que se emplea urea como sustancia reaccionante, la reacción transcurre con desprendimiento de amoníaco. Como la urea es bifuncional, cada molécula de urea puede reaccionar con dos grupos amino terminales de la polioxialquilenpoliamina. Por consiguiente, es posible formar poliureileno donde la unidad poliéter-ureileno se repite en la estructura molecular.

30 Aunque la sustancia reaccionante preferida es la urea, pueden utilizarse otros compuestos formadores de urea en esta invención para proporcionar el radical carbonilo enlazan-

1 te. Como la polioxialquilenpoliamina reaccionante ya contiene grupos amino primarios terminales, pueden utilizarse compuestos tales como carbonildiimidazol, fosgeno y carbonato de difenilo para proporcionar el radical carbonilo y formar los  
5 enlaces de ureileno sin liberación de amoniaco.

Otra clase de poliéter-ureilenos útiles se forman por reacción de polioxialquilenpoliaminas con un isocianato orgánico bifuncional obtenido por ejemplo a partir del producto de condensación fosgenado de anilina y formaldehído. Un compuesto adecuado es el 4,4'-difenilmetanodiisocianato o sus isómeros tal como 2,4-difenilmetanodiisocianato. También pueden utilizarse mezclas de los isómeros.  
10

Siempre que se emplea tiourea como sustancia reaccionante, la reacción transcurre con desprendimiento de amoniaco. La funcionalidad de la polioxialquilenpoliamina depende del número de grupos amino primarios terminales. Como la tiourea, igual que la urea, es bifuncional, cada molécula de tiourea puede reaccionar con dos grupos amino terminales de la polioxialquilenpoliamina. Por consiguiente, es posible formar politioureilenos donde la unidad tioureileno se repite en la estructura molecular.  
15  
20

Siempre que se emplea disulfuro de carbono como sustancia reaccionante en la preparación de los compuestos precursores de la tiourea, la reacción transcurre en dos etapas. El disulfuro de carbono es inicialmente agregado a la mezcla de reacción a temperaturas inferiores al punto de ebullición del disulfuro de carbono, v.g. inferiores a 40°C. Después la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 50 a 150°C hasta que cesa el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. En esta reacción, un mol de disulfuro de carbono reacciona con  
25  
30

1 dos moles de la polioxialquilendiamina para formar el pro-  
ducto de poliéter-tioureileno.

5 Aunque el disulfuro de carbono es la sustancia reaccio-  
nante preferida, pueden utilizarse en esta invención otros  
compuestos formadores de tioureileno para proporcionar el  
radical tiocarbonilo enlazante. Como la polioxialquilenpoli-  
amina reaccionante ya contiene grupos amino primarios termi-  
nales, pueden utilizarse compuestos como un ditioisocianato  
y un tiofosgeno para suministrar el radical tiocarbonilo y  
10 formar los enlaces de tioureileno.

Otra clase de poliéteres que son útiles en la prácti-  
ca de esta invención son los compuestos mixtos de poliéter-  
ureileno-tioureileno. Así, de acuerdo con este aspecto de la  
invención, los radicales carbonilo y los radicales tiocarbo-  
nilo están entremezclados en la cadena de poliéter para for-  
15 mar un poliéter-ureileno-tioureileno mixto.

La invención será ilustrada mediante los siguientes  
ejemplos específicos, que se dan solamente a título ilustra-  
tivo y no como limitaciones del alcance de esta invención.

20 EJEMPLO 1

En este ejemplo se prepara un poliéter-bisureido, de  
acuerdo con esta invención. Una vasija de reacción adecuada,  
provista de un aparato agitador, se carga con 36,5 libras  
(40 moles) de una polioxipropilենpoliamina con un peso mole-  
25 lar de 400 aproximadamente y un análisis de 4,83 miliequi-  
valentes (meq) de amina primaria/g (alrededor de 5,0 miliequi-  
valentes de amina total/g), vendida bajo el nombre comercial  
de "Jeffamine D-400" por Jefferson Chemical Co., Austin, Te-  
xas 78751 y 15,89 libras (120 moles) de urea. La mezcla re-  
30 sultante, se lava con nitrógeno y se calienta a 125°C mien-

1 tras se agita continuamente. Esta temperatura se mantiene  
hasta que disminuye el desprendimiento de amoniaco (aproxima-  
5 madamente 120 minutos). Después se eleva la temperatura del  
calderín hasta unos 130°C y cuando el desprendimiento de amo-  
niaco ha descendido de nuevo, se añade lentamente en partes  
alícuotas una segunda porción de 18,3 libras (20 moles) de  
"Jeffamine D-400", a lo largo de un periodo de 70 minutos,  
10 mientras la temperatura se mantiene entre 130 y 133°C. Mien-  
tras se mantiene esta temperatura, se agita la mezcla duran-  
te 3,5 horas aproximadamente, hasta que cesa por completo  
el desprendimiento de gas. A continuación la mezcla de reac-  
ción cruda se destila a 110°C/5 mm Hg para obtener un produc-  
to de reacción resinoso que da el siguiente análisis: N,  
15 10,3 %; 0,02 meq de amina total/g.

#### EJEMPLO 2

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se hacen  
reaccionar 1980 g (1 mol) de una polioxipropilen-poliamina  
con un peso molecular de 2000 aproximadamente y un análisis  
de 1,01 meq de amina primaria/g, vendida bajo el nombre de  
"Jeffamine D-2000", con 180 g (3,0 moles) de urea, agitan-  
do la mezcla bajo nitrógeno durante 2 horas a 130-134°C. Se  
añaden otros 990 g (0,5 moles) de "Jeffamine D-2000", a lo  
25 largo de un periodo de 3 horas y a una temperatura de unos  
132°C. La mezcla de reacción se mantiene a 134°C durante  
otros 70 minutos, durante los cuales la mezcla se agita  
fuertemente para lavar continuamente el sublimado que se  
forma sobre la superficie superior de la vasija de reacción.  
Después el producto de reacción crudo se destila a 130°C/  
30 1,4 mm Hg para producir un residuo viscoso que por análisis  
da: N, 2,54 %; 0,01 meq de amina total/g.

EJEMPLO 3

Utilizando el procedimiento y el aparato del Ejemplo 1, se prepara un tri(ureido) por reacción de 2169 g (4,5 moles) de una triamina con un peso molecular de 400 y un análisis de 6,23 meq de amina primaria/g y 810 g (13,5 moles) de urea, a una temperatura de unos 134°C. Cuando cesa el desprendimiento de amoniaco, se destila el producto de reacción crudo a 140°C/1 mm Hg para dar un producto resinoso que por análisis da: N, 13,57 %; 0,17 meq de amina total/g.

Los tres ejemplos siguientes (4 a 6) muestran la preparación del precursor de poliéster-ureileno con un grupo amino primario terminal.

EJEMPLO 4

Se carga una vasija de reacción con 3618 g (9,0 moles) de Jeffamine D-400 y 270 g de urea (4,5 moles). La mezcla se calienta gradualmente a 198°C y se mantiene a esta temperatura hasta que cesa el desprendimiento de amoniaco. Después se destila la mezcla de reacción a 130°C y a una presión de 1 mm Hg. Se obtiene un poliéster-ureileno líquido viscoso con grupos amino primarios terminales, con un peso molecular por osmometría de 650 que da el siguiente análisis: N, 6,6 %; 2,3 meq de amina total/g, 2,20 meq de amina primaria/g.

EJEMPLO 5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se hacen reaccionar 3618 g (9,0 moles) de Jeffamine D-400 con 450 g (7,5 moles) de urea. Se obtiene un poliéster-ureileno viscoso con grupos amino primarios terminales, con un peso molecular por osmometría de 1720 aproximadamente, cuyo análisis es el siguiente: N, 6,19 %, 0,91 meq de amina total/g, 0,71

1 meq de amina primaria/g.

EJEMPLO 6

5 En una vasija de reacción, en atmósfera inerte, se calientan a 170°C 402 g (1,0 moles) de Jeffamine D-400, con intensa agitación. Después se retira la fuente de calor y se añaden a la amina, durante un periodo de 5 minutos, 66 g (0,5 miliequivalentes) de un poliisocianato obtenido por fos-

10 genación de un condensado de anilina-formaldehído. Después se calienta la mezcla de reacción a 245-250°C y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos. A continuación se enfría la mezcla de reacción. El poliéter-ureileno con grupos amino primarios terminales presenta un peso molecular por osmometría de 560 y da el siguiente análisis: N, 7,35 %; 2,71 meq de amina primaria/g.

15 Los dos ejemplos siguientes (7 y 8) muestran la preparación del precursor del poliéter-tioureileno y del precursor de poliéter-ureileno-tioureileno, respectivamente.

EJEMPLO 7

20 Se agregan 23 ml (0,38 moles) de disulfuro de carbono a una temperatura de 10°C a una vasija de reacción que contiene 824 g (1,89 moles) de una polioxialquilendiamina con un peso molecular de 436 aproximadamente. El disulfuro de carbono se agrega por debajo de la superficie del líquido en la vasija de reacción, durante un periodo de 70 minutos.

25 A lo largo de la siguiente hora, el contenido de la vasija de reacción se calienta a 25°C y después la mezcla se calienta a 100°C durante 30 minutos hasta que cesa el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. A continuación se destila la mezcla de reacción a 100°C, a una presión de 1 mm Hg. El poliéter-tioureileno obtenido presenta un peso molecular por osmometría

30

1 de 522 y da el siguiente análisis: N, 0,67 %; 3,38 meq de amina primaria/g.

EJEMPLO 8

5 Se prepara en tres etapas un compuesto mixto de poliéter-ureileno-tioureileno. Primero se prepara un poliéter-ureileno con grupos amino primarios terminales por reacción de 2916 g (12,0 moles, 8,23 meq de amina primaria/g) de una polioxipropileno poliamina con un peso molecular de 240 aproximadamente, vendida por Jefferson Chemical Company, 10 Austin, Texas 78751 bajo el nombre de "Jeffamine D-230", con 360 g (6,0 moles) de urea, a una temperatura de 198°C, hasta que cese el desprendimiento de amoníaco.

15 En una segunda etapa, se llevan a una temperatura de unos 20°C, 702 g (alrededor de 1,5 moles) del poliéter-ureileno preparado en la primera etapa y se añaden 46 ml (0,75 moles) de disulfuro de carbono, durante un periodo de 65 minutos. Cuando termina la adición del disulfuro de carbono, la temperatura de la mezcla de reacción ha ascendido hasta unos 95°C. Después se calienta la mezcla de reacción 20 a una temperatura de unos 100°C y se mantiene a esta temperatura durante 100 minutos aproximadamente.

25 En la etapa final, se destila la mezcla de reacción obtenida en la etapa 2 en un evaporador rotatorio a 0,7 mm Hg (temperatura del baño: 100°C) para dar un compuesto mixto de poliéter-ureileno-tioureileno con grupos amino primarios terminales. El compuesto mixto presenta un peso molecular por osmometría de 930 y da el siguiente análisis: 1,99 meq de amina primaria/g.

EJEMPLO 9

30 En este ejemplo, se prepara una resina curada de urea-

1 formaldehido utilizando el polioxipropilen-bis(ureido) obtenido en el Ejemplo 1. En una vasija apropiada, se calientan a 50-60°C 516 g del producto de reacción resinoso obtenido en el Ejemplo 1. A la resina caliente se agregan 266,4 g de una solución acuosa de formaldehido al 37 %, con agitación. Se obtiene una solución transparente e incolora que da el siguiente análisis: viscosidad Brookfield, 1400 cp a 25°C; pH, 8,3; 1,04 % de formaldehido libre.

5  
10 El producto se mantiene durante 4 semanas a la temperatura ambiente y se analiza de nuevo. El producto almacenado da una viscosidad Brookfield de 2200 cp a 25°C, un pH de 7,6 y 0,63 % de formaldehido libre.

15 Después el aducto de formaldehido-urea así preparado se cura con cloruro amónico. En un molde de aluminio corriente se vierte una mezcla de 97 g del aducto y 1 g de cloruro amónico disuelto en 3,1 g de agua. La pieza moldeada se cura a 80-90°C durante una hora. Se obtiene un material denso y resiliente que presenta una contracción mínima después de ser almacenado durante periodos prolongados.

20 EJEMPLO 10

En este ejemplo se prepara un material terminado en bis(ureido N-sustituído)..

25 Una vasija de reacción adecuada, equipada con un aparato agitador, se carga con 891 g de Jeffamine D-2000. En atmósfera de nitrógeno, se añaden a lo largo de 45 minutos, 109 g de isocianato de fenilo a la polioxipropilendiamina agitada, a una temperatura de unos 55°C. Se eleva la temperatura a 60°C y la mezcla se agita durante 2 horas más. Se recupera el correspondiente compuesto terminado en bis(N-fenilureido) que, por análisis, da: N, 2,2 %; 0,009 meq de amí  
30

1

na total/g.

EJEMPLOS 11 a 16

5

10

Para ilustrar la utilidad del compuesto de poliéter-ureido de esta invención, diversas formulaciones epoxi que utilizaban el éter diglicídico del 4,4'-isopropiliden-bis-fenol se curaron con un agente de curado constituido por una polioxipropilendiamina de peso molecular 230 y peso equivalente 58 a la que se agregaron las cantidades indicadas del diureido preparado en el Ejemplo 10. Como ya se ha dicho, se utilizó un acelerante comercial. A cada formulación se agregaron 3 gotas de fluido de silicona para evitar la formación de huecos y burbujas. Después de desgasificar a vacío, las formulaciones se curaron en las condiciones indicadas.

15

20

Las resinas resultantes se utilizaron para unir aluminio a aluminio (1) y el producto resultante se sometió al ensayo de la American Society for Testing Materials para determinar la resistencia a la tracción con cizallamiento (ASTM D-1002-64). Los datos obtenidos, solamente con fines comparativos, se encuentran en la siguiente Tabla I.

25

30

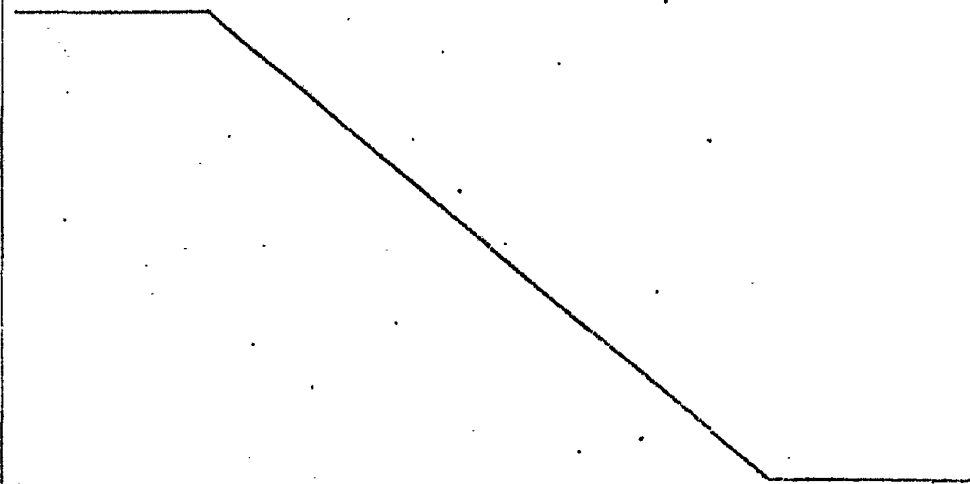


TABLA I

Formulación	Ejemplos					
	11	12	13	14	15	16
Epóxido, partes en peso (Eq. 190)	100	100	100	100	100	100
Agente de curado, partes en peso(2)	30	30	30	30	30	30
Acelerante, partes en peso (3)	10	10	10	10	10	10
Diureido, partes en peso (4)	0	5	10	20	30	40
Resistencia a la tracción con cizallamiento, psi (kg/cm <sup>2</sup> ) (5)	1500 (105)	1700 (119)	3400 (239)	3300 (232)	2800 (197)	2900 (204)

(1) Todos los substratos eran paneles de aluminio (aleación n° 2024-T-3, calibre 16), desengrasados y después atacados con ácido crómico antes de realizar la unión.

(2) "Jeffamine D-230"

(3) Una mezcla de piperazina-alcanolamina (30:70) vendida por Jefferson Chemical Company, Austin, Texas 78751, con el nombre de "Acelerante 398"

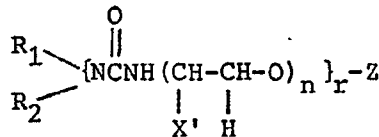
(4) El producto del Ejemplo 10.

(5) Curado: 7 días a la temperatura ambiente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

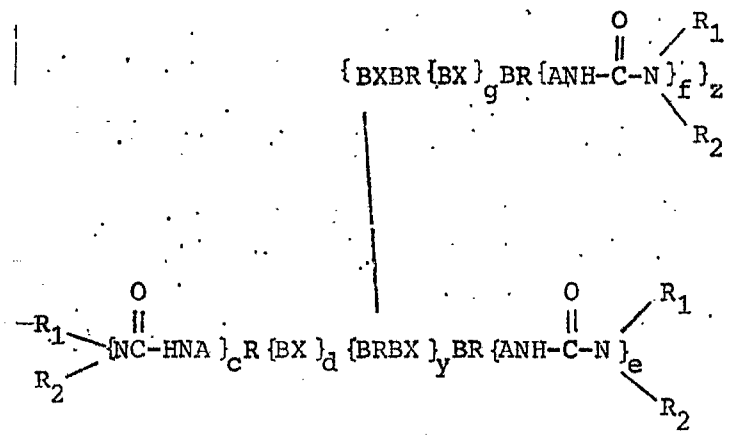
1. Un método de producción de un poliéter-poliureido que comprende un polioxialquileno terminado en ureido de fórmula:



donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, representan hidrógeno o un radical con el carácter de un radical hidrocarbonado monovalente alifático, cicloalifático o aromá-

*ME*

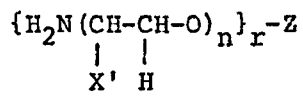
1 tico; X es hidrógeno, metilo o etilo; Z es un radical hidro-  
 carbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forman 2, 3 o 4  
 enlaces éter externos; n es un número de 1 a 20 aproximada-  
 mente y r es 2, 3 o 4; o de fórmula:



15 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son los definidos anteriormente, A es un radi-  
 cal polioxialquileno que contiene alrededor de 1 a 17 grupos  
 oxialquileno; B es un radical polioxialquilenamino que con-  
 tiene alrededor de 1 a 17 grupos oxialquileno; R es un ra-  
 dical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma  
 2, 3 o 4 enlaces oxicarbono con A y B; X es un radical C=O,  
 20 un radical C=S o un radical derivado de un isocianato di-  
 funcional con dos grupos -NH-C-;

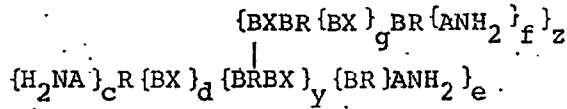


25 1, 2 o 3; la suma de c y d es de 1 a 4; e es 1, 2 o 3; f es  
 1, 2 o 3; g es 1, 2 o 3; y es un número de 0 a 5 aproxima-  
 da- mente y z es 0, 1 o 2; cuyo procedimiento se caracteriza  
 por hacer reaccionar un compuesto formador de un grupo urei-  
 do con una amina de fórmula:



30  
 o  
 MCG

1.



en una relación molar de aproximadamente un mol del compuesto formador de ureido sustituido por cada mol de amina.

5

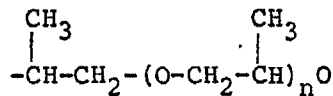
2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto formador del grupo ureido es urea o un isocianato de fórmula  $M^+NCO^-$ , donde  $M^+$  es un ion metálico alcalino.

10

3. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto formador del grupo ureido es un isocianato monosustituido o una urea mono- o di-sustituida.

4. Un método según las Reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque A responde a la fórmula:

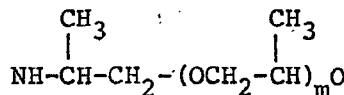
15



donde n tiene un valor de 0 a 16;

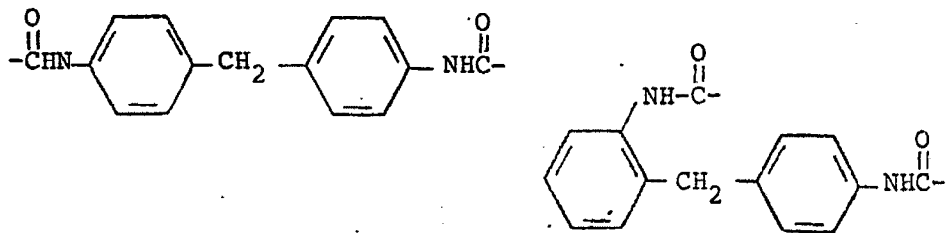
B responde a la fórmula:

20



donde m tiene un valor de 0 a 16; c y d son cada uno de ellos 1 o 2 y su suma es 2 o 3; e, f y g son cada uno de ellos 1 o 2; z es 0 o 1; y es un número de 1 a 4 y X es un radical C=O o C=S, una mezcla de radicales C=O y C=S, un radical de fórmula

25



30

o una mezcla de los mismos.

*MCE*

