

266467

26 JUL 1961



P.- 21.013
File 8556-B

266467

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 11 de Abril de 1961, con el nº 266.467

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, entidad
norteamericana, establecida en 1708 Englewood Avenue, -
Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América.

por:

" UN METODO DE FABRICAR POLIURETANOS "

Este invento se refiere a poliuretanos, en
especial, productos o composiciones de polieteruretanos
flexibles, celulares o esponjosas, y a métodos para la
preparación de las mismas.

5

Se ha observado que, durante la preparación
de los polieteruretanos en grandes masas, los centros -
de los materiales se vuelven desmenuzables (se rompen -
fácilmente en pequeños trozos) y se decoloran durante -
el proceso de curado y después del envejecimiento por -

10

el calor.- Esto ha sido particularmente observable en

266467



la fabricación de espumas, por ejemplo, las espumas flexibles de polieteruretanos, mediante un procedimiento "de un golpe", en el que todos los materiales se mezclan conjuntamente de una vez y, a continuación, se forma la espuma, en particular, cuando se utilizan ciertos catalizadores.- No se sabe exactamente la causa que provoca la degradación de estas espumas, aunque puede ser debida al hecho de que el calor necesario para provocar la reacción más el calor exotérmico de la reacción dá lugar a la degradación del material, posiblemente debido al catalizador, productos de descomposición del catalizador y/o al oxígeno.- Puesto que las masas celulares actúan como aislantes, una gran parte del calor queda retenido durante un período considerable de tiempo, lo que puede facilitar esta degradación.- Aunque las espumas, por otra parte, sean inicialmente satisfactorias, pueden degradarse gravemente cuando se calientan durante períodos dilatados de tiempo.- Así, sería muy conveniente conseguir un procedimiento o método mediante el cual pudiera evitarse la degradación de los poliuretanos durante el curado y envejecimiento, de forma que se obtengan productos que no se desmenucen ni se decoloren después del curado y envejecimiento por el calor.

Un objeto del presente invento es, por tanto, proporcionar un método para la fabricación de un polieteruretano que presente resistencia mejorada a la degradación por el calor, por ejemplo, un polieteruretano flexible celular o esponjoso, en particular, mediante un procedimiento "de un golpe" que presente propiedades de envejecimiento por el calor seco mejoradas y esté exen-

266467



to de desmenuzamiento y decoloración, y conseguir un polieteruretano que tenga una elevada resistencia a la degradación por el calor, como, por ejemplo, una composición celular, de espuma de polieteruretano flexible y/o productos en el que el centro de la espuma no sea desmenuzable y se halle prácticamente libre de decoloración después del curado y que presente poca o ninguna degradación después de un envejecimiento prolongado por el calor seco.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que el empleo de una pequeña cantidad de un determinado compuesto aromático del estaño como catalizador durante la preparación del polieteruretano, en especial durante el proceso de formación de espuma de un polieteruretano, no sólo sirve para catalizar adecuadamente la reacción sino, también, para proteger el poliuretano frente a la degradación por el calor y análogos.-- El empleo de los catalizadores de este invento no precisa de la adición de antidegradante ni de otros materiales para evitar la alteración debida al envejecimiento por el calor seco.-- Estos catalizadores son particularmente útiles en el procedimiento "de un golpe" para la fabricación de espumas de polieteruretano, puesto que evitan la necesidad de obtener un prepolímero.-- Los productos resultantes no presentan decoloración ni desmenuzamiento después del curado ni después del envejecimiento.-- Cuando se obtienen productos celulares o espumas en los que se ha incorporado durante la preparación un compuesto aromático de estaño, se ha observado que el centro de las espumas, después de la formación, no

266467



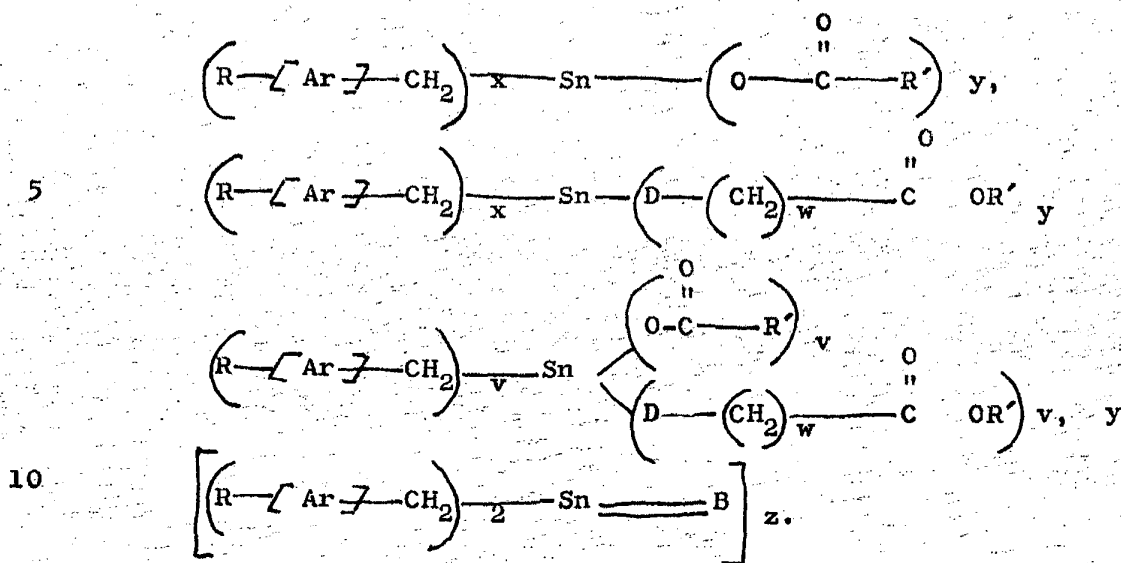
está desmenuzado ni decolorado.- Incluso después de dilatados periodos de envejecimiento por el calor, por ejemplo por el calor seco, estas espumas no están desmenuzadas y sólo muy débilmente decoloradas.- El empleo de este compuesto aromático del estaño es, particularmente, eficaz en aquellos casos en que hayan de producirse polieteruretanos flexibles celulares, en los que se empleen siliconas.- Aunque estos catalizadores aromáticos de estaño son especialmente útiles para catalizar la reacción de obtención de espumas flexibles de polieteruretano y para proteger la espuma flexible resultante de polieteruretano frente a la descomposición por el calor, el presente invento, en su sentido más amplio, comprende el empleo de estos compuestos aromáticos de estaño en otros sistemas de poliuretano, como, por ejemplo, en la fabricación de espumas de polieteruretano rígidas y semirrígidas, polieteruretanos termoestables y termoplásticos, y polieteruretanos sólidos, para catalizar la reacción del uretano y, asimismo, para proteger los poliuretanos frente a la degradación por el calor y similares.- Estos catalizadores son también de utilidad en sistemas de uretano que utilicen una cantidad mayor de polieter y una cantidad menor de un poliester, de forma que el poliuretano resultante contenga una cantidad mayor de grupos o uniones eter en comparación con las uniones ester; y para los objetos del presente invento, dichos uretanos se considerarán como polieteruretanos.

Los compuestos aromáticos de estaño utilizados en la práctica del presente invento tienen las fór-

266467



mulas siguientes:



En estas fórmulas, R es hidrógeno o un radical alcohilo de 1 a 5 átomos de carbono, de preferencia un radical alcohilo de cadena ramificada; y R' es hidrógeno, un grupo alcohilo de 1 a 17 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado alifático que tenga de 1 a 3, de preferencia sólo 1, enlaces etilénicos (dobles enlaces carbono-carbono) y de 2 a 17 átomos de carbono.- B se elige del grupo que consta de oxígeno, azufre, (preferido para mejores propiedades de envejecimiento), selenio y telurio y radicales



en donde R'' es una unión o enlace de valencia carbono-carbono, un radical alcohileno de 1 a 16 átomos de carbono, un radical hidrocarbonato alifático, que tenga de 1 a 3, de preferencia sólo 1, enlaces etilénicos (dobles

266467



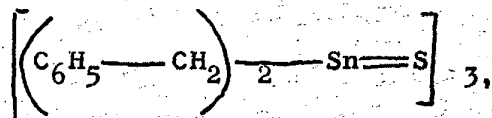
enlaces carbono-carbono) y de 2 a 16 átomos de carbono o es parte de un núcleo aromático (condensado), por ejemplo parte de un fenilo, naftilo, antrilo o bifenilo y los radicales monocalcohol-sustituídos en el núcleo, en los que el grupo alcohol tiene de 1 a 5 átomos de carbono (de preferencia, ramificado).- Ar es un radical fenilo, naftilo, antrilo o bifenilo; v es un número de 1 a 2; w es un número de 1 a 18; x es un número de 1 a 3; y es un número de 3 a 1; Sn tiene una valencia de 4; y todas las valencias del estaño se hallan satisfechas -- por los radicales inorgánicos y orgánicos anteriores. D es un elemento elegido del grupo que consta de oxígeno, azufre (preferido para conseguir mejores propiedades de envejecimiento), selenio y telurio.- Pueden utilizarse mezclas de radicales diferentes en el mismo núcleo de estaño; y pueden utilizarse mezclas de los diferentes compuestos de estaño comprendidos mediante las fórmulas anteriores.- Pueden utilizarse, asimismo, dímeros y trímeros de las fórmulas ultimamente indicadas, es decir, cuando z es 2 ó 3 en lugar de 1.

Los compuestos anteriores de estaño pueden prepararse fácilmente haciendo reaccionar un halogenuro aromático de estaño con la sal alcalina del ácido que se desee.- Por ejemplo, el cloruro de tribencil-estaño (10) se hace reaccionar en benceno caliente (2) con la cantidad calculada de acetato sódico, se filtra en caliente y se deja estar formando el acetato de tribencil-estaño, que tiene un p.f. de 117-118°C (de C₆H₆).- Los derivados de laurilo, estearilo, y otros ésteres, pueden prepararse análogamente (Chem. Abstracts, 1956, 7856g).

266467



El maleato de dibencil-estaño se prepara de forma análoga a partir del dicloruro de dibencil-estaño y de la sal disódica del ácido maleico.- El óxido de dibencil-estaño se obtiene hidrolizando el dicloruro de dibencil-estaño con NH_4OH ó KOH .- El sulfuro de dibencil-estaño se obtiene haciendo reaccionar cloruro de bencilo en éter anhidro con cloruro estánnico y magnesio; el cloruro de tribencil-estaño resultante se hace reaccionar, a continuación, con sulfuro de hidrógeno, en benceno anhidro, dando el sulfuro de dibencil-estaño



un trímero, y cloruro de bencilo.- Asimismo, por ejemplo, el ester del ácido trimetilhexanoico del dibencil-estaño-dimercapto-etanol se prepara agregando en un aparato con refrigerante de reflujo un mol de mercapto-etanol, un mol de ácido trimetil-hexanoico y 200 ml de benceno, (al que se han añadido 0,3 g de ácido p-toluensulfónico).- Los ingredientes se calientan a reflujo hasta que se han eliminado 18 ml de agua por destilación azeotrópica. Se agregan 0,5 moles de óxido de dibencil-estaño y se continúa la calefacción a reflujo hasta que se ha separado por destilación la cantidad teórica de agua.- Se separan algunas impurezas ligeras y se destila el exceso de benceno.- El residuo obtenido es un líquido muy viscoso, que es de color amarillo débil y soluble en éter, cloroformo y tolueno.- El análisis de estaño y azufre dió:

266467



	<u>Sn</u>	<u>S</u>
Calculado	16,1	8,7
Encontrado	16,0	8,8

Estos y otros métodos análogos, bien conocidos para los
5 especialistas en la materia, pueden utilizarse para pre-
parar los catalizadores empleados en la práctica del --
presente invento.

Algunos ejemplos específicos de compuestos
aromáticos de estaño que se utilizan de acuerdo con las
10 instrucciones del presente invento son:
dilaurato de dibencil-estaño; dioleato de dibencil-esta-
ño; dihexanoato de dibencil-estaño; di-2-etil-hexanoato
de dibencil-estaño; diacetato de dibencil-estaño; lau-
reato de tribencil-estaño; triestearato de bencil-esta-
15 ño; diformiato de di(o-fenilbencil)estaño; dipalmitato
de m-fenilbencil, bencil-estaño; oxalato de diantril-
alfa-metilen-estaño; dibutirato, caprato de bencil-esta-
ño; ftalato de di(naftil-alfa-metilen) estaño; caproato
de tri(p-fenilbencil)estaño; suberato de di(o-butilbencil)
20 estaño; tripropionato de m-etilbencil-estaño; succinato
de di(1-metil-antril-3-metilen)estaño; adipato de di(1-
metil-naftil-4-metilen)estaño; dielaidanato de bencil,-
o-butil-bencil-estaño; canforato de di(2-metilfenil-ben-
cil-2')estaño; citraconato de bencil, o-fenilbencil-es-
25 taño; fumarato de dibencil-estaño; glutarato de bencil,
antril-alfa-metilen-estaño; maleato de dibencil-estaño;
malonato de dibencil-estaño; estearato de bencil, o-fe-
nilbencil-n-etilbencil-estaño; formiato, hexanoato, --
oléato de bencil-estaño; el ester de dibencil-estaño --
30 del ácido 1,2-naftalendicarboxílico; óxido de dibencil-

266467



estaño; sulfuro de dibencil-estaño; seleniuro de di(o-fe
nilbencil)estaño; telururo de di(naftil-alfa-metilen) es
taño; sulfuro de dibencil-estaño trímero; seleniuro de
dibencil-estaño trímero; ester del ácido láurico y di-
5 bencil-estaño-dimercapto etanol; ester del ácido trime-
tilhexanoico y dibencil-estaño-dimercapto-butanol; di-
bencil-estaño-dimercaptida de iso-octil-mercapto-aceta-
to; ester del ácido 2-etil-hexanoico del tribencil-esta-
ño-mercaptobutanol; ester del ácido láurico del diben-
10 cil-estaño-acetato-mercaptoetanol; ester del ácido láu-
rico del bencil-estaño-diacetato-mercaptoetanol y simi-
lares y mezclas de los mismos.

El catalizador aromático de estaño se utili-
za en una pequeña cantidad en peso en comparación con -
15 el poliol y en la cantidad necesaria para catalizar la
reacción entre el poli-isocianato y el poliol (es) y pa-
ra evitar la degradación por el calor seco.- Aunque --
las cantidades pueden variar dentro de un margen relati-
vamente amplio, dependiendo del peso molecular del cata-
20 lizador y/o poliol, las cantidades grandes son antieco-
nómicas y pueden provocar una variación de las propieda-
des físicas que se deseen en el poliuretano resultante.
En general, se utiliza de 0,05 a 2,0% en peso, aproxima-
damente, de preferencia, 0,1 a 0,8% en peso del catali-
25 zador aromático de estaño, referido al peso del poliol
presente.

El catalizador aromático de estaño se añade
o, bien, al polieter, o al polieter modificado con iso-
cianato (un prepolímero).- Puede añadirse, asimismo, -
30 al isocianato siempre que no se halle presente ninguno

266467



de los otros reaccionantes o bien a los otros ingredien-
tes antes de la reacción de formación del poliuretano.-
Sin embargo, puede agregarse a todos los ingredientes a
la vez.- Esto es especialmente conveniente en el proce-
5 dimiento "de un golpe", en el que todos los materiales
que forman el poliuretano se mezclan juntos de una vez.

Los productos del presente invento pueden -
ser sólidos, porosos, flexibles, rígidos o semirrígidos.
El grado de flexibilidad, rigidez y/o porosidad, depen-
10 den del grado de carácter lineal o ramificado del poli-
eter o poli-isocianato y de si se emplean o no agentes
formadores de espuma.- En general, para preparar pro-
ductos espumados, se emplean polímeros de cadena ramifi-
cada o una mayor cantidad de dichos polímeros.

15 Los polieterpolioles (polialcohleneter-gli-
coles) empleados en la práctica del presente invento --
pueden obtenerse a partir de óxidos de alcoholeno, gli-
coles, éteres heterocíclicos y otros materiales por po-
limerización, copolimerización y similares.- Por ejem-
20 plo, el tetrahidrofurano puede polimerizarse en presen-
cia de cantidades catalíticas de ácido fluorosulfónico,
dando el politetrametilen-eter-glicol, que tiene la fór-
mula $HO(-CH_2CH_2CH_2CH_2-O)_nH$, en donde n es un número -
entero.- Los glicoles pueden polimerizarse, asimismo,-
25 en presencia de ácidos minerales, ácido sulfónico o tie-
rra de batan.- Para la preparación de estos polialco-
hileneterglicoles pueden utilizarse, además, otros méto-
dos que son conocidos por los especialistas en la mate-
ria.- Los polialcohleneter-glicoles lineales tienen,-
30 al menos, 3 átomos de carbono en sus grupos alcoholeno

286467



y pueden tener un número tan elevado como 8 ó más átomos de carbono en sus grupos alcohileno.- Ejemplos útiles de poliéter-glicoles son el polipropilen-éter-glicol, polietilen-propilen-éter-glicol, politetrametilen-éter-glicol, polipentametilen-éter-glicol, polihexametilen-éter-glicol, poli-1,6-octametilen-éter-glicol y similares y mezclas de los mismos.

Los poliéter-poliolios de cadena ramificada pueden obtenerse haciendo reaccionar glicoles u óxidos de alcohileno o mezclas de los mismos y análogos con materiales como la sacarosa, sorbita, copolímeros estiere no-alcohol vinílico, hexanotriol, pentaeritrita, glicerina, floroglucina, trimetilolfenol, trimetilobenceno, trimetilolpropano y similares.- Para la preparación de espumas que sean rígidas se prefiere, en general, emplear los poliéterpoliols de bajo peso molecular y cadena ramificada, mientras que para obtener materiales flexibles se prefiere emplear los poliols de peso molecular elevado y cadena ramificada.

El peso molecular medio de los poliéterpoliols puede variar de 175 a 5000 ó más, aproximadamente.- Cuando se preparan poliéteruretanos, en forma de espumas flexibles, se prefiere emplear poliéteres de cadena ramificada que tengan un peso molecular medio desde 2000 a 4000, aproximadamente, y, al menos, tres grupos hidroxilo reactivos.

En algunas formulaciones de poliuretanos no es necesario emplear materiales para el entrecruzamiento. Sin embargo, cuando se emplean, deben contener de 2 a 8 ó más radicales hidróxilo reactivos.- Su peso molecular puede

266467



ser bajo o puede ser tan elevado como los poliéteres --
descritos aquí anteriormente, que pueden utilizarse y --
que son muy ramificados, por ejemplo, un producto de --
reacción de glicerina y óxido de propileno o hexanotriol
5 y óxido de propileno y los otros polieterpolioles cita-
dos anteriormente.- Entre otros materiales que pueden
utilizarse también como polioles, de entrecruzamiento,-
se encuentran la pentaeritrita, glicol, glicerina, tri-
metilolpropano, feniltrimetilolmetano, 1,2,4-butanotriol,
10 1,1,1-trimetilohexano, monooleato de pentaeritrita, 1,
4-butanodiol, 1,2,6-hexanotriol, N,N,N', N'-tetraquis(2-
hidroxipropil)etilendiamina, "Hyprose SP-80" (el produc-
to de reacción de sacarosa con 8 equivalentes de óxido
de propileno, dando un compuesto que tiene 36 átomos de
15 carbono y 8 grupos hidróxilo reactivos -Dow Chemical -
Company) y similares.- Son utilizables mezclas de es-
tos materiales.

Los poliéteres deben contener, al menos, 3
átomos de carbono entre las uniones eter para evitar la
20 sensibilidad al agua.- Sin embargo, pueden utilizarse
uniones de etileno siempre que una cantidad considera-
ble de los otros uniones contengan 3 ó más átomos de -
carbono.- Aunque pueden utilizarse polioles y poliéte-
res no saturados, se prefiere utilizar materiales que -
25 sean saturados o esencialmente saturados.- Los poliéte-
res deben estar, asimismo, prácticamente o esencialmen-
te terminados por hidróxilo.- Por otra parte, se pre-
fiere que los grupos OH sean primarios o secundarios y
es preferible, incluso, que los grupos OH de los polié-
30 teres y agentes de entrecruzamiento sean grupos OH pri-

266467



marios para mejorar la estabilidad al calor.

Según se indicó aquí anteriormente, pueden utilizarse con los poliéteres pequeñas cantidades de poliésteres o poliester-polióles, siempre que el poliuretano o mezclas de poliuretanos resultantes contengan una gran cantidad o una cantidad predominante de uniones eter en comparación con las uniones ester y de forma que el poliuretano se considere como un polieteruretano.- Los poliésteres deben ser esencialmente o considerablemente lineales y terminados por hidroxilos, deben tener un peso molecular medio de 600 a 3000, aproximadamente, o más, deben tener un índice de acidez menor de 10 y, de preferencia, menor de 3.- El poliester se prepara, normalmente, por esterificación por lo menos de un ácido dibásico alifático, o un anhídrido del mismo, al menos con un glicol.- Se utilizan relaciones de más de un mol de glicol a ácido, con objeto de obtener cadenas que contengan un número predominante de grupos hidroxilo terminales.- Los ácidos utilizados para preparar los poliésteres lineales son, generalmente, ácidos dicarboxílicos alifáticos, que tengan la fórmula HOOC-R-COOH , siendo R un radical alcohileno que tenga de 2 a 8 átomos de carbono.- De preferencia, estos ácidos tienen la fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, en donde x es un número de 3 a 8.- Pueden utilizarse, asimismo, los anhídridos de los ácidos.- Pueden emplearse mezclas de ácidos y sus anhídridos.- Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos el adípico, succínico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico.- Los glicoles utilizados para preparar esteres lineales contienen, generalmente, de 4 a 10

266467



átomos de carbono.- De preferencia, para la preparación de poliésteres lineales, los glicoles tienen la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_y\text{OH}$, en donde y es un número de 4 a 8.- Pueden emplearse mezclas de glicoles y son ejemplos de glicoles utilizables el butanodiol-1,4, hexametilendiol-1,6 octametilendiol-1,8 y similares.- Los poliésteres pueden obtenerse, asimismo, por transesterificación y por otros procedimientos.- Pueden emplearse mezclas de poliésteres.

10 Cuando se deseen poliésteres de cadena ramificada, pueden obtenerse mediante la reacción de polioles, como la glicerina, hexanotriol, pentaeritrita y similares, con ácidos dicarboxílicos y otros ácidos policarboxílicos.

15 El poliéster puede, asimismo, obtenerse con pequeñas cantidades de diaminas o aminoalcoholes, lo que dá lugar al poliéster con un pequeño número de uniones amídicas y terminaciones amínicas.- Sin embargo, las diaminas o aminoalcoholes deben utilizarse en una cantidad de 25 moles por ciento o menos, de modo que el poliéster contenga preponderancia de uniones ester y una pequeña cantidades de uniones amídicas y se considere que es un poliéster.

25 Pueden utilizarse también en pequeñas cantidades los glicéridos del ácido ricinoleico, aceite de ricino, resinas alquílicas, etc.- Es preferible que el poliéster, cuando se utilice, contenga un número considerable de uniones carbonadas, por lo menos 3 átomos de carbono entre las uniones ester, que sea saturado y que contenga terminaciones OH primario o secundario, de pre

266467



erencia, terminación OH primario.- En lugar de utilizar mezclas de poliésteres y poliéteres, estos materiales o mezclas de ácidos dicarboxílicos y polieter-glicoles y análogos pueden hacerse reaccionar formando un --
5 agregado polieter-ester poliol, que contenga una cantidad mayor o predominante de uniones eter en comparación con las uniones ester.- Pueden utilizarse en la práctica del presente invento mezclas de los diferentes polioles aquí descritos, como poliéteres, poliéter-ésteres, --
10 polieter-poliésteres, y agentes de entrecruzamiento de polioles.

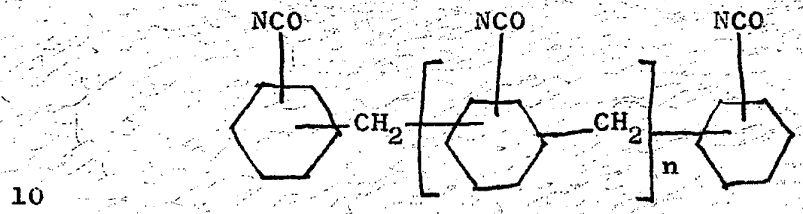
Si los poliéteres, poliésteres y polioles están impuros o contienen trazas de catalizadores, etc. que tendían tendencia a acelerar su reacción con poliisocianatos cuando no se precisan reacciones rápidas, --
15 pueden lavarse o tratarse de otro modo para reducir esta actividad. Los poliisocianatos pueden recristalizarse o destilarse para purificarlos.

El poli-isocianato orgánico utilizado en la práctica del presente invento puede ser cualquier poliisocianato que tengan 2, 3 ó más grupos isocianato funcionales o reactivos.- Pueden ser compuestos aromáticos, alifáticos, o alifáticos-aromáticos.- Son ejemplos de poli-isocianatos de utilidad que pueden emplearse el
20 tolileno-di-isocianato, p,p'-di-isocianato-difenilmetano, dimetil-difenilmetano-di-isocianato, ditolileno-di-isocianato, dibencil-di-isocianato, dureno-di-isocianato (2,3,5,6-tetrametilparafenileno-di-isocianato), difenildimetilmetano-di-isocianato, hexametileno-di-isocianato,
25 to, naftaleno-1,5-di-isocianato, naftaleno-tri-isocianato,
30

266467



diclorodifenil-metano-di-isocianato, metafenilen-di-isocianato, parafenilen-di-isocianato, difenilen-eter-di-isocianato, y poliaril-poli-isocianatos, como el "Papi" (The Carwin Company, North Haven. Conn.), que tiene la fórmula general:

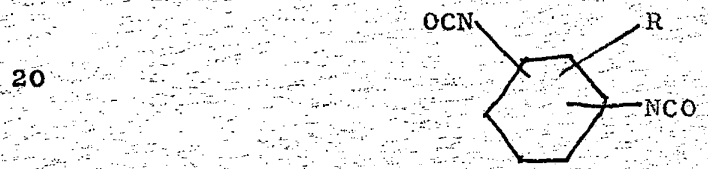


15

en donde n tiene un valor medio de 1.- Pueden emplearse además otros poli-isocianatos.- Pueden utilizarse mezclas de los poli-isocianatos, por ejemplo, una mezcla 80-20 ó 65-35 de 2,4- y 2,6-toliden-di-isocianatos u otras mezclas de poli-isocianatos.- Un grupo preferido de di-isocianatos utilizables, que incluye los toli-

20

len-di-isocianatos, tiene la fórmula general:



25

en donde R se elige del grupo que consta de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, amilo, hexilo y los demás radicales alcohilo de peso molecular inferior.

30

Las cantidades de poliéteres, agente de entrecruzamiento (si se utiliza), mezcla polieter-poliester y poli-isocianato, empleadas, dependen del grado de extensión de la cadena y del entrecruzamiento deseado, así

266467



como del tipo de polioliol o poli-isocianato utilizado y -
del tipo final de producto deseado y de sus propiedades.
En general, en la práctica del presente invento, pueden
emplearse de 0,5 a 12 equivalentes de isocianato por --
5 equivalente de hidróxilo del polieter o de hidróxilo -
(mezclado) del polieter-poliester y de 0,05 a 5 equiva-
lentes de hidróxilo del polioliol de entrecruzamiento por_
equivalente de hidróxilo del polieter o del polieter-es-
ter (mezclado).- El producto del presente invento pue-
10 de contener grupos isocianato o hidróxilo residuales, o
bien los reaccionantes pueden estar equilibrados de tal
manera que el producto final no contenga esencialmente_
grupos isocianato y/o hidroxilo sin reaccionar.- En al-
gunos casos, se obtiene un producto que contiene grupos
15 isocianato residuales para tener la ventaja de un cura-
do posterior cuando se desee.

Puede agregarse a la mezcla de reacción una
pequeña cantidad de agua (entre 0,5 a 5,0% en peso, re-
ferido al peso de polioliol presente) como agente formador
20 de la espuma.- Puede mezclarse con los otros productos
reaccionantes al mismo tiempo en un proceso de forma-
ción de espuma en un solo paso.- El agua puede añadir-
se primero al polieter o polieter-ester, pero también -
puede introducirse en la boquilla de formación de espu-
ma al mismo tiempo que los otros ingredientes.- Si se_
25 ha de preparar un prepolímero, es conveniente que los -
productos reaccionantes se encuentren esencialmente an-
hidros para evitar la formación de grupos urea, de modo
que, en este caso, el agua debe añadirse aproximadamen-
30 te en el momento de la formación de espuma.- Como agen-

266467



te formador de espumas puede utilizarse el hidruro de litio y aluminio con agua.- En lugar de agua o materiales activados por el agua, pueden utilizarse otros agentes formadores de espuma, como los fluoro- o cloro-fluoroalcanos líquidos (los "Freones"), hidrocarburos gaseosos licuados como el metano, etano y similares.- Pueden utilizarse mezclas de los gases licuados.- Pueden utilizarse, asimismo, mezclas de agua y de los "Freones". Los materiales orgánicos líquidos formadores de espuma pueden utilizarse en una cantidad de 2 a 40%, de preferencia de 9 a 30% en peso, referido al peso total de los materiales que forman el poliuretano.

Quando se añade agua a la mezcla de reacción del uretano para llevar a cabo la formación de espumas, es conveniente, aunque no absolutamente necesario, emplear además, catalizadores amínicos para facilitar la reacción entre los radicales isocianato y el hidroxilo del agua.- Son catalizadores amínicos utilizables las aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, 4-N-amilpiridina, trihexilamina, N-metilmorfolina, 4-piridinopropanol, 2-etanolpiridina, adipato de di(etilenamino-etanol), dibutil-amino-etanol, N,N'-dietyl-2-metilpiperazina y similares.- Estos catalizadores amínicos se emplean, generalmente, en una cantidad de 0,05 a 2,5% en peso, referido al peso total del poliol utilizado, si bien, pueden emplearse otras cantidades.- Se prefiere, en general, emplear exactamente la cantidad de amina necesaria para obtener la velocidad de reacción deseada, con objeto de evitar pérdidas de catalizador, reducir la posibilidad de alteración del producto y reducir



2664

el olor.

Pueden agregarse otros productos adicionales a la mezcla de reacción del presente invento, como, por ejemplo, las siliconas, incluyendo los copolímeros en bloque siloxano-oxialcoholeno y los aceites de silicona. Son de utilidad en la práctica del presente invento -- otras siliconas o silanos, como el viniltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, amiltrietoxisilano y otros silanos orgánicos y siliconas, monómeras y polímeros y análogos. Deben utilizarse solamente pequeñas cantidades de siliconas con las espumas tipo polieter-poliéster, mientras que con el tipo polieter pueden utilizarse cantidades -- mucho mayores.- Los emulsificantes, si se utilizan, son, de preferencia, aniónicos o no iónicos, y también preferentemente son compuestos no ácidos o esencialmente no ácidos.- Los agentes humectantes, negro de humo, TiO_2 , materiales que contengan SiO_2 , polvo de madera, laminillas metálicas, fibras orgánicas e inorgánicas, naturales y sintéticas (lana, celulosa, nylon, vidrio, etc. -- (tratadas o no en su superficie)), pigmentos y colorantes, antioxidantes, antiozonantes o antidegradantes, deodorantes, fungicidas, plastificantes, cauchos, resinas, productos anti-inflamables, etc., son, asimismo, -- productos adicionales de utilidad en la mezcla de reacción.- Si se ha de obtener una espuma utilizando agua, el agua puede agregarse en forma de un caucho natural o sintético y/o latex de resina.

Según se indicó anteriormente, pueden utilizarse antioxidantes, antiozonantes, y/o antidegradantes, pero no son necesarios, ya que una característica del --



266407

5 catalizador presente es que combina las propiedades ca-
talíticas y antidegradantes.- Sin embargo, si se desea,
pueden utilizarse antidegradantes, como los fenoles alco-
hil-sustituídos, fenilendiaminas N,N'-di-alcohol-sustitui-
das, fosfito de alcohol y arilo y similares, así como
10 fosfitos orgánicos halogenados, como, por ejemplo, fos-
fitos de arilo, alcohol, alcarilo, aralcohol y ciclo-
alifáticos halogenados, y análogos y mezclas de los --
mismos.- Pueden utilizarse además otros antidegradan-
tes.

15 Para la obtención de los productos del pre-
sente invento, el poli-isocianato puede hacerse reaccio-
nar con el polieter o mezcla polieter-poliester, etc.,
y a continuación con un agente de entrecruzamiento, se-
gún se desee, para formar el producto acabado.- Sin -
embargo, el poli-isocianato puede hacerse reaccionar --
primero con el agente de entrecruzamiento de preferen-
cia en presencia del catalizador aromático de estaño y,
a continuación, con el polieter.- Utilizando el cata-
20 lizador aromático de estaño de este invento, puede for-
marse un prepolímero de un polieter y poli-isocianato.-
Asimismo, no siempre es necesario utilizar el agente de
entrecruzamiento sino que, mediante la elección adecua-
da del polieter empleado, solamente será necesario ha-
25 cer reaccionar el poli-isocianato con el polieter o mez-
cla polieter-poliester, etc., para obtener los produc-
tos deseados.- El empleo del catalizador aromático de
estaño es particularmente eficaz en un procedimiento "de
un golpe", en el que todos los ingredientes se comprimen
30 con una bomba (y se calientan, si fuese necesario) has-

266467



ta la boquilla de una máquina de obtención de espuma, -
en donde se mezclan íntimamente y, a continuación, se -
transvasan o vierten en bandejas o formas, en las que -
se deja que la mezcla de reacción forme la espuma y se
5 cure.- Se proporciona el calor necesario para asegurar
la reacción adecuada, extensión de cadena, entrecruzamien-
to, formación celular y vaporización o descomposición del
agente formador de espuma.- Después del curado, la es-
puma puede calentarse o someterse al envejecimiento, se
10 gún se desee, para mejorar sus propiedades.- Dicho enve-
jecimiento puede llevarse a cabo en una atmósfera húme-
da.- Por otra parte, las espumas flexibles pueden com-
primirse o estrujarse después del curado para romper --
las paredes celulares, con objeto de aumentar su trans-
15 misión de vapor húmedo y su elasticidad en algunos ca-
sos.- Si se calientan, durante la operación de compres-
sión, puede desprenderse parte del catalizador o produc-
tos del catalizador o residuos si fuesen vaporizables y
no quedan encerrados en el propio poliuretano.

20 Los productos del presente invento son de -
utilidad para la obtención de goma tipo caucho, elásti-
ca, flexible, semirrígida, rígida, celular (abierta o -
cerrada) o no celular, y otros poliuretanos y similares.
Pueden ser, asimismo, termoplásticos o termoestables y
25 pueden obtenerse en forma líquida para moldeo o como ad-
hesivos.- A partir de los materiales del presente in-
vento, pueden prepararse películas o recubrimientos, ar-
tículos de moldeo y por extrusión.- Algunos ejemplos -
específicos de artículos de utilidad que pueden obtener
30 se a partir de los productos del presente invento son -

266467



tacones y suelas para zapatos, cinturones, parachoques, refuerzos de alfombras, ruedas de paletas, cubiertas, -
lienzos recubiertos, cojines, compuestos para envasados
5 por inmersión, botas aisladas, colchones, tapicería pa-
ra muebles y tableros para puertas; aislamientos para -
conservadores de comida, frigoríficos y grupos de tube-
rias inaccesibles; contrachapados para tableros, paredes
de edificios, vehículos y análogos; como elementos para
boyas, balsas de salvamento y salvavidas; material de -
10 refuerzo ligero para aviación, etc.

No se conoce exactamente en qué forma los -
catalizadores aromáticos de estaño o sus residuos evitan
o retrasan el envejecimiento por el calor de los poliure
tanos durante y después del curado.- En particular, -
15 con referencia a las espumas de uretanos, debe observar
se que las espumas tienen un carácter exotérmico relati
vamente elevado.- Esto es, el calor exotérmico de la -
reacción es relativamente elevado, y como la espuma ac
túa de aislante, este calor más el calor aplicado para
20 iniciar la formación de espuma y curado no se escapa -
con facilidad; sin embargo, en estas situaciones, el ca
talizador aromático de estaño o sus residuos evitan la
degradación por el calor.- En presencia de otros cata
lizadores, en estas condiciones de calefacción y sin --
25 ningún antidegradante, tiene lugar la retrogradación o
descomposición de la espuma aparentemente debida y ace
lerada por los otros catalizadores o algunos productos
de descomposición de los otros catalizadores en las --
condiciones existentes.- Por otra parte, el cataliza
30 dor aromático de estaño de este invento puede ser ex-

286467



traordinariamente estable en virtud de la resonancia de
bida a los radicales aromáticos (bencilo) o debida a que
estos radicales forman dibencilo y similares, y así, -
resisten una posible degradación por un mecanismo de ra-
5 dicales libres.- El catalizador aromático del estaño pue-
de reaccionar, asimismo, con el propio poliuretano de -
tal manera que reuna los enlaces uretano, ester o eter-
a medida que se rompen. El catalizador aromático de esta-
ño o su residuo, si se rompe, puede actuar, asimismo, -
10 como un antioxidante poderoso.- En cualquier caso, y -
cualquiera que pueda ser la explicación verdadera, se -
ha encontrado que el empleo de estos catalizadores aro-
máticos de estaño retrasa grandemente la descomposición
de poliuretanos; en particular, evita la descomposición
15 de espumas flexibles de polieter durante la formación -
de espuma y curado e, incluso, después de dilatados pe-
riodos de envejecimiento por el calor seco, de manera -
que no se observa la decoloración ni desmenuzamiento ob-
tenidos por curado o envejecimiento por el calor.- Aún
20 cuando se utilicen di-isocianatos aromáticos, que nor-
malmente den productos decolorados por tratamiento con
el calor, el grado de decoloración se disminuye grande-
mente.

Los ejemplos siguientes servirán para ilus-
25 trar el invento con más detalle a los especialistas en
la materia:

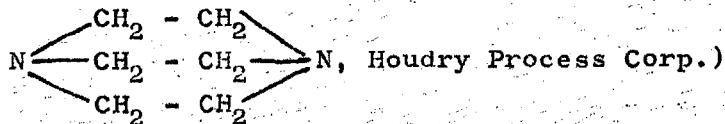
E J E M P L O I

75 partes de NIAX triol LG-56, 0,2 partes -
de dilaurato de dibencil-estaño, 0,5 partes de un copo-
30 límero en bloque de siliconas, 2,6 partes de agua, 0,11

266467



partes de N-metilmorfolina, 0,075 partes de "Dabco" (trietilendiamina cíclica



5

y 30,0 partes de una mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-tolileno-di-isocianato (todas las partes son en peso) se introdujeron en la boquilla de una máquina de formación de espumas, en la que se mezclaron completamente los ingredientes, y la mezcla se vertió en una bandeja.- Después de formar la espuma y curarla, el producto flexible esponjoso se comprimió o estrujó haciéndolo pasar entre rodillo para producir esencialmente un 100% de estructura celular abierta y, a continuación, se ensayó la densidad, tanto por ciento de recuperación y 25% de deformación por compresión.- Se calentó, asimismo, en una estufa de laboratorio a diversas temperaturas durante muchas horas.- Se obtuvieron productos análogos, en los que se utilizó di-2-etil-hexanoato de dibencil-estaño o dilaurato de dibutil-estaño, en lugar del dilaurato de dibencil-estaño y se realizaron los mismos ensayos.- Los resultados obtenidos al ensayar estos productos flexibles son los siguientes:

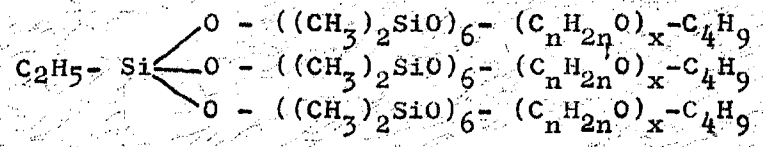
25

266467



Catalizador	Cant. cat.	Densidad espuma g/cm ³	Recuperación Schop- per %	25% defor mac. com-pres. ² kg/cm ²	Envejecim. calor seco en estufa a 140°C	Envejecim. calor seco en estufa a 160°C
5 Dilaurato de dibencil-estaño	0,2	0,036	47	0,035	estable inalterado a las 350 horas	no ensayado
di-2-etil-hexanoato de dibencil-estaño	0,2	0,0365	42	0,037	id	estable inalterado a las 120 horas
10 id	0,5	0,034	52	0,058	id	estable inalterado a las 39 horas
dilaurato de dibutil-estaño	0,2	0,035	42	0,037	inestable, degradado, desmenuz. y decol. a las 4 horas	inestable, degradado, desmenuz. y decol. a las 2 horas
15						

Estos resultados indican que aunque algunas de las propiedades iniciales de las espumas son análogas, los catalizadores aromáticos de estaño producen una resistencia extraordinariamente grande a la degradación por el calor seco a temperaturas elevadas.- El "LG-56"-triol es un aducto de óxido de propileno y glicerina -- que contiene esencialmente 90 a 95% radicales hidroxilo secundarios y un índice de OH de, aproximadamente, 56 y in peso molecular medio de 2800 a 3100, aproximadamente, y se fabrica por la Unión Carbide Corporation.- La silicona tiene la fórmula general:



30 en donde (C_nH_{2n}O)_x es un polímero en bloque mixto de po-



2634

lioxietileno-oxipropileno, que contiene, aproximadamente, 17 unidades de oxietileno y 13 de oxipropileno.

E J E M P L O I I

El método de éste ejemplo fué el mismo que el del ejemplo I anterior, excepto que se utilizaron el di-2-etil-hexanoato de dibutil-estaño y diacetato de dibutil-estaño, en lugar de dilaurato de dibutil-estaño. Los resultados obtenidos fueron esencialmente los mismos que se obtuvieron cuando se empleó el dilaurato de dibutil-estaño, ya que las espumas resultantes eran inestables y se degradaron en pocas horas después de calentarlas en una estufa de 140 a 160º C.

Por otra parte, se hicieron ensayos iniciales de las espumas flexibles de polieter-uretano de los ejemplos I y II anteriores, en los que se cortaron porciones de las espumas después del curado pero antes del envejecimiento por el calor. Los centros o partes interiores de las espumas catalizadas con los compuestos de dibencil-estaño no estaban decolorados ni desmenuzados, mientras que los centros de las espumas catalizados con los compuestos de estaño no aromáticos se decoloraron (color pardo) y desmenuzaron.

E J E M P L O I I I

El método de éste ejemplo fué el mismo que el del ejemplo I anterior, excepto que el catalizador de dilaurato de dibencil-estaño se sustituyó, en cada caso, por dilaurato de difenil-estaño, diacetato de ditolil-estaño y diacetato de di(feniletilen)estaño. La acción espumante fué lenta; y, por envejecimiento por el calor, las espumas resultantes se degradaron gravemente en po-



296407

cas horas al calentarlas a una temperatura de 140° C en la estufa.- Estos resultados indican que estos catalizadores, que no contienen grupo metileno entre el radical aromático y el estaño o que contienen más de un grupo metileno entre el radical aromático y el estaño, no son satisfactorios.- Este ejemplo indica que solamente puede haber un grupo metileno entre el radical estaño y el radical o núcleo aromático.

E J E M P L O I V

10

El método de éste ejemplo fué el mismo que el del ejemplo I anterior, excepto que se utilizó tetrabencil-estaño, en lugar de dilaurato de dibencil-estaño.- La reacción resultante poli-ol-di-isocianato fué muy lenta ya que la composición formó la espuma más rápidamente que el entrecruzamiento simultáneo deseado, de modo que una vez completa la reacción la espuma tenía tendencia a desmoronarse.- Las propiedades físicas de la espuma resultante fueron, asimismo, poco satisfactorias, si bien no se presentó en esta espuma, ningún desmenuzamiento.- Este ejemplo indica que cuando todas las valencias (4) del estaño se sustituyeron con radicales de bencilo, se obtuvieron resultados poco satisfactorios.- Por lo tanto, el catalizador de estaño no debe tener más de 3 valencias saturadas con grupos aromáticos y análogos.

15

20

25

E J E M P L O V

El método de éste ejemplo fué el mismo que el del ejemplo I, anterior, excepto que en lugar de di-

30



266467

laurato de dibutil-estaño se empleó tetrabutyl-estaño y tetralaurato de estaño.- Las espumas resultantes se degradaron aproximadamente al mismo tiempo que las de dilaurato de dibutil-estaño.- Estos resultados indican que es necesario para el catalizador de estaño tener radicales bencilo u otros radicales aromáticos, según se indicó anteriormente, para evitar la degradación por el calor.

E J E M P L O VI

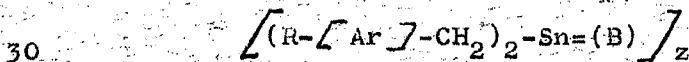
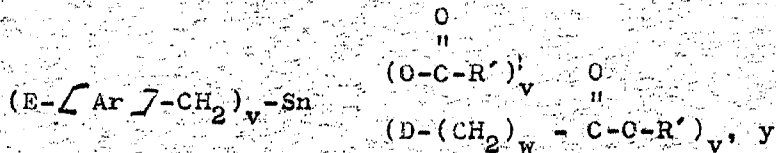
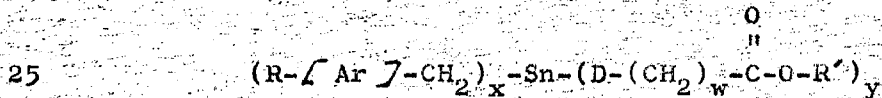
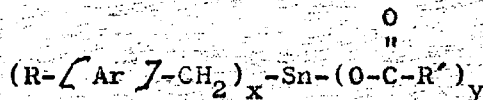
El método de este ejemplo fué el mismo que el del ejemplo I anterior, excepto que se empleó dibencil-dibutil-estaño, en lugar del dilaurato de dibutil-estaño.- La espuma resultante presentó las mismas propiedades que la obtenida utilizando el dilaurato de dibutil-estaño como catalizador.- Este resultado indica que la presencia de grupos alcohilo, unidos directamente al estaño, en vez de grupos ester, etc.- aun cuando se hallen presentes grupos bencilo, no producen las propiedades deseadas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 2 de Abril de 1960, bajo el nº 24899, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de -
 5 Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

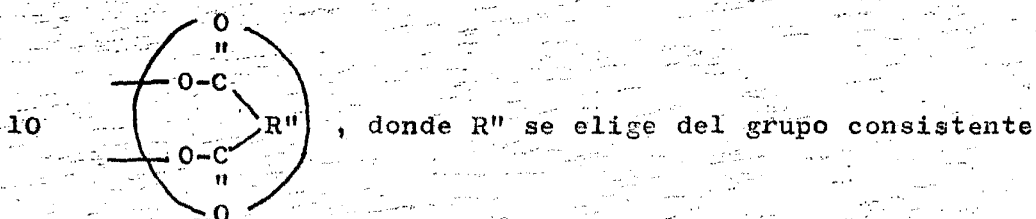
10 12.- El método que comprende hacer reaccionar (1) al menos un poli-isocianato orgánico con (2) al menos un poliol elegido del grupo consistente en un polieter poliol, una mezcla de una cantidad mayor de un polieter poliol y una cantidad menor de un poliester poliol y un polieter-ester poliol que tiene una cantidad mayor de enlaces eter en comparación con los enlaces ester y que contiene por lo menos dos radicales hidroxilo activos en cantidades suficientes para formar un poliuretano en contacto con (3) una cantidad menor en peso,
 15 basada sobre el peso total de poliol presente y suficiente para catalizar la reacción entre dicho poli-isocianato y dicho poliol y para impedir la degradación por el calor en seco del poliuretano resultante, de un catalizador de estaño aromático elegido de al menos un catalizador del grupo que tiene las fórmulas:



266467



donde R se elige del grupo consistente en hidrógeno, un radical alcohilo de 1 a 5 átomos de carbono; R' se elige del grupo consistente en hidrógeno, un radical alcohilo de 1 a 17 átomos de carbono, y un radical hidrocarburo alifático, que tiene de 1 a 3 enlaces etilénicos y de 2 a 17 átomos de carbono; B se elige del grupo consistente en oxígeno, azufre, selenio, telurio, y



en enlace de valencia carbono-carbono, un radical alcohileno de 1 a 16 átomos de carbono, un radical alifático hidrocarburo con 1 a 3 enlaces etilénicos y 2 a 16 átomos de carbono y un núcleo aromático elegido del grupo consistente en radicales fenilo, antrilo y bifenilo y sus derivados sustituidos en el anillo con monoalcohilo, en los cuales el sustituyente alcohilo tiene de 1 a 5 átomos de carbono; D es un elemento elegido del grupo consistente en oxígeno, azufre, selenio y telurio; Ar se elige del grupo consistente en radicales fenilo, naftilo, antrilo y bifenilo; v es un número de 1 a 2, w es un número de 1 a 18; x es un número de 1 a 3; y es un número de 3 a 1; z es un número de 1 a 3; y Sn es estaño con una valencia de 4 y sin valencias sin satisfacer.

29.- El método según el punto 19, en el cual dicho poliál es un poliál de polialcoholeneter de cadena ramificada con por lo menos tres grupos hidróxilo reactivos y un peso molecular medio de 2000 a 4000 apro-



266467

ximadamente, dicho catalizador de estaño aromático está presente en una cantidad de 0,05 a 2% aproximadamente referida al peso de dicho polialcohleneter polioliol y dicho poliisocianato es un diisocianato aromático.

5 3º.- El método según el punto 2º, en el cual la reacción de dicho isocianato y dicho polioliol se conduce adicionalmente con una cantidad secundaria en peso de agua suficiente para dar medios para la espumación.

10 4º.- El método según el punto 3º, en el cual la reacción de dicho isocianato y dicho polioliol se conduce adicionalmente en contacto con un catalizador de amina terciaria en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 2,4% en peso referida al peso de dicho polioliol.

15 5º.- El método según el punto 4º, en el cual dicho catalizador de estaño aromático es dilaurato de dibencil estaño.

20 6º.- El método según el punto 4º, en el cual dicho catalizador de estaño aromático es diacetato de dibencil estaño.

 7º.- El método según el punto 4º, en el cual dicho catalizador de estaño aromático es di-2-etil hexoato de dibencil estaño.

25 8º.- El método según el punto 4º, en el cual dicho catalizador de estaño aromático es dioleato de dibencil estaño.

 9º.- El método según el punto 4º, en el cual dicho catalizador de estaño aromático es laurato de tribencil estaño.

30 10º.- El método según el punto 1º, en el

266487



5 cual dicho poliisocianato orgánico es por lo menos un -
poliisocianato orgánico elegido del grupo consistente en
un poliisocianato, y un prepolímero de un poliisociana-
to y un polioliol, un preolímero de un poliisocianato y un
miembro del grupo consistente en un polieter polioliol, una
mezcla de una cantidad mayor de un polieter polioliol y -
una cantidad menor de un poliester polioliol y un polieter
ester polioliol que contiene una cantidad mayor de enlaces
eter en comparación con los enlaces ester.

10 119.- El método según el punto 109, que in-
cluye la operación adicional de hacer reaccionar dicho
poliisocianato y dicho polieter polioliol adicionalmente -
con (3) un polioliol de entrecruzamiento transversal que
tiene de 2 a 8 radicales hidroxilo reactivos.

15 129.- UN METODO DE FABRICAR POLIURETANOS"
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas
escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

26 JUL 1956

P.A.

Alberto