

16 AGO. 1963

P.- 24.593

File 8955-B



287602

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 2 de mayo de 1963, con el número 287.602

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 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS CELULARES DE REACCION DE ISOCIANATO"

Esta invención se refiere a nuevos productos celulares de reacción de isocianato, y a un procedimiento para su producción. Esta invención se refiere más en particular, a productos celulares de reacción de isocianatos producidos a partir de composiciones que tienen como uno de los principales componentes reactivos, además del isocianato, compuestos orgánicos poliaminados de cadena larga.

5

Se han producido anteriormente poliuretanos celulares (productos de reacción de isocianato y poliol de polieter) por reacción de polioles o glicoles polieterificados no

10



16 A

lineales y ligeramente ramificados, con un diisocianato o por reacción de un glicol polieterificado lineal con una mezcla de di- y tri-isocianato y/o poliisocianato juntamente con agua, un catalizador de amina terciaria orgánica, un catalizador organometálico y un agente tensoactivo o estabilizador de espuma. En este método, fué necesario un gran exceso de isocianatos para reaccionar con el agua presente, formar dióxido de carbono y ayudar a elevar el calor de la reacción, a fin de obtener curados satisfactorios.

5

10

Se ha sugerido antes de ahora, que se puede mezclar un agente de hinchamiento, tal como hidrocarburos fluorados (por ejemplo "Freon" 11) en las composiciones que comprenden poliisocianatos y polioles polieterificados juntamente con diversos agentes tensoactivos y diversos catalizadores, reduciéndose así la cantidad de isocianato necesaria para reaccionar con el agua y formar dióxido de carbono. Este método tenía el defecto de que el agente de hinchamiento necesitaba una cantidad sustancial del calor de reacción para vaporizar el fluorocarburo y, por lo tanto, estorbaba la obtención de un producto apropiadamente curado, así como un producto celular de propiedades adecuadas.

15

20

Es un objeto de esta invención producir productos celulares de reacción de isocianato en los que se reduce sustancialmente la cantidad de agua y la cantidad de poliisocianato requeridas, a la vez que se obtienen productos celulares curados con propiedades mejoradas sobre las de los poliuretano-políesteres celulares producidos hasta ahora.

25

30

Es también un objeto de esta invención producir productos celulares de reacción de isocianato que tengan una resistencia a la fatiga por flexión mayor que los poliure-



tanos-poliésteres celulares hasta ahora producidos.

Un objeto más de esta invención es producir productos celulares de reacción de isocianato que tengan excelentes propiedades para soportar cargas.

5 Esta invención considera también nuevos procedimientos para la producción de productos celulares de reacción de isocianatos.

10 Estos y otros objetos y ventajas se harán evidentes a los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción y ejemplos detallados.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que sustituyendo un compuesto orgánico poliaminado de cadena larga (a los que se hará referencia aquí como compuestos poliaminados), en el que los grupos amino son todos sustancialmente grupos amino terminales y que tiene un peso molecular de 500 hasta 6000, estando dichos compuestos poliaminados sustancialmente libres de grupos distintos de grupos amino que son reactivos con grupos isocianato, por todos o parte de los glicoles y polioles de poliésteres reaccionantes empleados hasta ahora para producir poliuretanos-poliésteres celulares, se puede reducir sustancialmente la cantidad de isocianato y agua empleados para producir productos celulares de reacción de isocianato, o bien se puede eliminar por completo el agua y el exceso de isocianato cuando se emplea un agente de hinchamiento.

30 Aunque es posible la sustitución completa de los polioles o glicoles de éter polialcoohilénico por un compuesto orgánico di- o poliaminado de cadena larga, se ha descubierto que la reacción con el compuesto poliaminado es



oasi instantánea y que el buen mezclado necesario para pro-
ducir un producto celular se obtiene únicamente con difi-
cultad. Se ha descubierto que una manera de eliminar esta
dificultad es formando una sal del compuesto poliaminado.
5 La sal del compuesto poliaminado puede ser entonces mez-
clada por completo con los isocianatos reaccionantes, ca-
talizadores, agentes tensocativos y semejantes, sin que
tenga lugar una reacción prematura de dicho compuesto po-
liaminado con dicho isocianato. A esta mezcla se añade a
10 continuación un material básico, tal como óxido de calcio,
aminas terciarias y semejantes, para neutralizar la sal,
transcurriendo la reacción rápidamente hasta la formación
completa del producto celular de reacción de isocianato.

Una realización de la presente invención comprende
15 formar una mezcla que comprende de 5 a 100 partes en peso
de un compuesto poliaminado sustancialmente exento de gru-
pos distintos de los grupos amino que reaccionan con gru-
pos isocianato, y que tiene un peso molecular de 500 hasta
aproximadamente 6000 y desde 0 a 95 partes en peso de un
20 polialcoholeno-éter de poliol con un peso molecular de
aproximadamente 600 hasta aproximadamente 6000, y un agente
de hinchamiento, tal como hidrocarburos fluorados o dióxido
de carbono adicional sobre el necesario para inactivar sus-
tancialmente el compuesto poliaminado (a presiones desde
25 la atmosférica hasta unos 17,5 Kg/cm² manométricos). A es-
ta mezcla se añaden entonces, un poliisocianato o mezclas
de poliisocianatos, en cantidades tales que haya por lo
menos un grupo isocianato presente para reaccionar con ca-
da grupo amino y cada grupo hidroxilo presentes y, prefe-
30 riblemente, un ligero exceso de grupos isocianato sobre el



necesario para que reaccionen con cada grupo amino e hidroxilo presentes. En el caso de que haya también presente agua en la mezcla de reacción, debe emplearse suficiente cantidad de poliisocianato adicional para que reaccione con este agua. Cuando se emplea un agente de hinchamiento distinto del dióxido de carbono y el compuesto diaminado no está activado como sal, se añade el poliisocianato en condiciones tales que aseguren el mezclado íntimo y extremadamente rápido del isocianato con la mezcla de agente de hinchamiento, poliol de éter polialcohilénico y poliamina, tal como no es generalmente posible utilizando un agitador mecánico, por ejemplo, mediante el uso de mezcladores de choque, en los que corrientes de gran velocidad de las sustancias reaccionantes inciden una sobre otra en una cámara muy pequeña o en el aire, sin que se utilice agitador mecánico. La característica esencial es el mezclado muy rápido, estando presentes cantidades solamente muy pequeñas de las sustancias reaccionantes mezcladas en el mezclador en cualquier momento. Tales mezcladores se conocen y se utilizan comercialmente. Cuando el compuesto poliaminado no está inactivado, el uso de aparatos de mezclado normales que tienen una gran cámara de mezclado que lleva un agitador, da como resultado la obtención de espumas inferiores ya que la reacción entre el isocianato y el grupo amino del compuesto poliaminado es instantánea y sustancialmente completa, antes de la reacción del grupo hidroxilo de los polioles y antes de que se haya obtenido suficiente formación de espuma por parte de los agentes de hinchamiento.

Se ha descubierto que cuando se emplea dióxido de carbono como agente de hinchamiento, tiene lugar una reacción



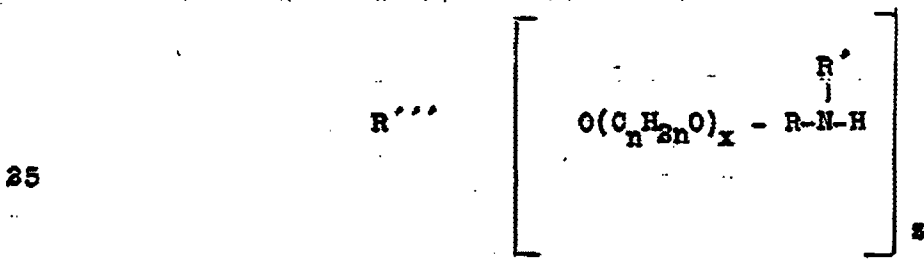
entre dicho dióxido de carbono y dicho compuesto poliaminado, que se piensa produce una sal carbamato, que reduce la reactividad del compuesto poliaminado frente al poliisocianato, de manera que se puede efectuar el mezclado sin las dificultades indicadas en lo que antecede. En otra 5 realización de la invención, la velocidad de reacción del isocianato con el compuesto poliaminado puede ser sustancialmente reducida mediante la formación de una sal sustancialmente anhidra del grupo amino de dicho compuesto poliaminado con un ácido tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, acético, fosfórico, propiónico, esteárico y semejantes. En estos casos, se puede emplear un equipo de mezclado normal. Para formar la sal en esta realización, se 10 tratan de 5 a 100 partes en peso del compuesto poliaminado, con una cantidad suficiente de un ácido que incluye dióxido de carbono. Esta sal se mezcla a continuación con de 0 a 95 partes en peso de un poliol de éter polialcohilénico, un agente de hinchamiento, y el poliisocianato. Seguidamente, se añade a esta mezcla un material básico, tal como 15 óxido de calcio, óxido magnésico, aminas terciarias orgánicas y similares, el cual reacciona con la sal de amina para dar la amina libre que reacciona con el isocianato para producir los poliuretanos celulares de esta invención. En un proceso continuo, se puede añadir el material básico a una parte del poliol, añadiéndose y mezclándose simultáneamente 20 la sal de amina, el poliol, el agente de hinchamiento y el isocianato. Cuando se utiliza un material inorgánico básico, la sal inorgánica resultante formada por la reacción entre el compuesto básico y la parte ácido de la sal de amina, puede servir como carga de refuerzo para 25 30



el producto celular acabado.

El compuesto orgánico poliaminado y sus sales útiles para producir las composiciones de esta invención, son las que tienen pesos moleculares de 500 a 6.000 aproximadamente, y que están exentas de grupos distintos que los grupos amino que reaccionan con los grupos isocianato de los isocianatos y en los que sustancialmente todos los grupos amino son grupos terminales. Incluidos en estos compuestos orgánicos poliaminados, están los éteres polialcohilénicos terminados por grupos amino primarios o secundarios, los amino-ésteres de éteres polialcohilénicos terminados por grupos hidroxil, los di(amino ésteres) de hidrocarburos alifáticos de cadena larga terminados por grupos hidroxil y derivados de polidienos tales como polibutadieno, poliisopreno y semejantes; y las polidieno-diaminas que tienen grupos amino esencialmente terminales y las polidieno-diaminas hidrogenadas que pueden o no contener dobles enlaces etilénicos en las moléculas.

Los éteres polialcohilénicos con grupos amino terminales utilizables en las composiciones de esta invención, son los que tienen la fórmula general

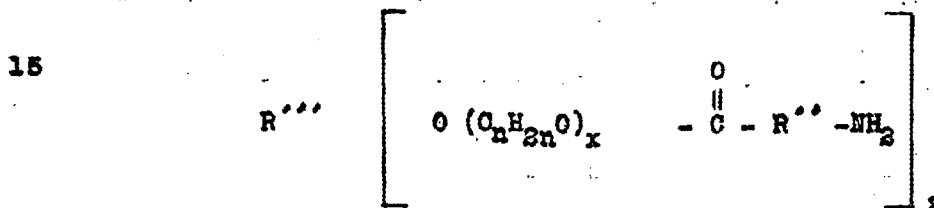


en la que R es un radical alcohileno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, R' es hidrógeno o un grupo alcohilo o arilo, tal como metilo, etilo, propilo, octadecilo, fenilo,



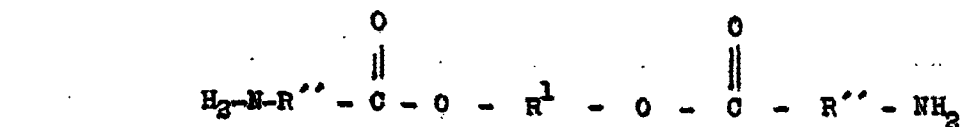
tolilo, fenil-etilo y semejantes; R''' es una parte orgánica di-, tri-, o tetravalente derivada de un compuesto orgánico polihidroxilado, por ejemplo, de dioles tales como etilén-glicol, propilén-glicol, butilén-glicol y semejantes; los trioles tales como glicerina, hexano-triol y semejantes, y el tetrol o tetraalcohol, tal como pentaeritrita y similares; n es un entero de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 4, x es un entero tal que el peso molecular de la digmina cae dentro de los límites arriba definidos, y z es un entero de 2 a 4 y es igual a la valencia de combinación de R'''.

Son ilustrativos de los aminoésteres de los éteres polialcohólicos, los que tienen la fórmula general



20 en la que R''', n, x, y z son como se han definido arriba, y R'' es un grupo alcoholeno, tal como propileno, butileno y semejantes; o un grupo arileno, tal como fenileno, tolieno y semejantes.

25 Son ilustrativos de los di(aminoésteres) de hidrocarburos alifáticos de cadena larga terminados por grupos hidroxí, derivados de polidienos, los que tienen la fórmula general



16



en la que n tiene un valor medio de aproximadamente 1. Tam-
bién pueden emplearse mezclas de poliisocianatos.

5 Los prepolímeros preparados por reacción de un exceso
de un diisocianato orgánico con un glicol, glicerina, po-
liol de polieter y similares, que tienen grupos isocianato
residuales, son también utilizables para preparar los nue-
vos productos celulares de reacción de isocianatos de esta
invención.

10 Las composiciones de esta invención que no contienen
materiales hidroxilo, sino que tienen solamente el compues-
to orgánico poliaminado que ha de reaccionar con el iso-
cianato, no necesitan catalizador. Con mezclas del compues-
to orgánico poliaminado y de materiales que contienen hi-
droxilo (es decir, polioles de polieter o agua) se prefie-
15 re emplear catalizadores para catalizar la reacción del
isocianato con el hidroxilo.

20 Los materiales catalíticos que se conocen para cata-
lizar la reacción de los isocianatos con los grupos hidro-
xilo de los polioles de éteres polialcohilénicos y agua,
pueden emplearse también para producir las composiciones
de esta invención. Tales catalizadores son, por ejemplo,
las aminas terciarias alifáticas, aromáticas y heterocícli-
cas, las sales metálicas de ácidos de Lewis, de ácidos or-
gánicos, bases inorgánicas, compuestos organometálicos y
25 similares.

Los catalizadores de aminas terciarias son, por ejem-
plo, N-metil morfolina, trietilamina, dietil etanolamina,
4-n-amil piridina, trihexilamina, N,N,N',N'-tetrametil bu-
tano diamina, 4-piridina propanol, 2-etanol piridina, adi-
30 pato de di(etileno amino etanol), di-butil amino etanol,

287502



N,N'-dietil-3-metil piperacina y similares. Estas aminas catalizadoras se utilizan generalmente en una cantidad desde aproximadamente 0,05 hasta 2,5 % en peso basado en el peso total del poliol utilizado, aunque se pueden emplear otras cantidades. Generalmente, se prefiere emplear justamente la cantidad de amina necesaria para obtener la velocidad de reacción deseada, a fin de evitar el desperdicio del catalizador, para reducir la posibilidad de deterioro del producto y reducir al mínimo el nivel de clor.

5
10
15
20
Son ilustrativas de las sales metálicas de ácidos orgánicos que pueden ser empleadas como catalizadores en los procedimientos y composiciones de esta invención, los materiales que contienen un metal divalente del grupo II en forma combinada, por ejemplo, como sales, compuestos similares a sales, complejos y semejantes, por ejemplo, sales de berilio, de magnesio, de calcio, de zinc, de estroncio, de cadmio, de bario, de mercurio y de radio de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, incluyendo ácidos mono-, di- y policarboxílicos, acetato de acetilo, y semejantes.

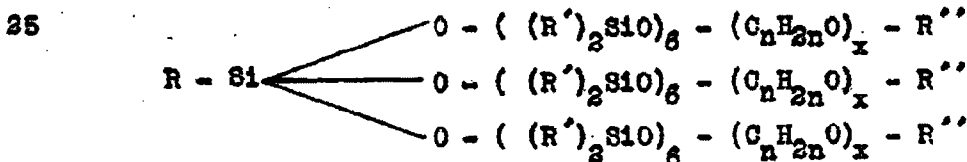
25
30
Los compuestos de metales divalentes del grupo IVb se pueden emplear también como catalizadores en esta invención, siendo tales compuestos metálicos, por ejemplo, las sales de germanio, estaño y plomo de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, salicilato de plomo, octoato estannoso, oleato estannoso, acetato estannoso, naftenato estannoso, y similares, y también los compuestos organometálicos, tales como dilaurato de dibutil-estaño, dilaurato de dibencil-estaño, diacetato de dibutil-estaño y similares. Se pueden emplear también los compuestos



de estos metales con betadicetonas, tales como esterés acetilacéticos, acetonaacéticos y acetoacéticos y similares.

Los agentes de hinchamiento que pueden ser empleados en las composiciones de esta invención, incluyen dióxido de carbono (tanto per se como producido por la reacción de agua y de un isocianato), alcanos y alquenos de peso molecular más bajo, alcanos de peso molecular más bajo sustituidos por halógeno, éteres dialcohólicos de peso molecular más bajo, alcoholcetonas de peso molecular más bajo y fluorocarbonos y semejantes. Son ejemplos específicos de materiales que pueden ser utilizados, el tri-clorofluorometano, di-clorofluorometano, di-clorotetrafluoroetano, tri-clorotrifluoroetano, cloruro de etilo, metano, etano, etileno, propano, propileno, pentano, hexano, heptano, éter etílico, éter diisopropílico, acetona, etil metilcetona y similares. Estos agentes de hinchamiento se pueden emplear en cantidades de hasta un 40 % en peso aproximadamente, basadas en el peso total de la mezcla reaccionante de compuesto poliaminado, poliálcool polieterificado y poliisocianato.

Los copolímeros en bloque de polisiloxano y oxialcoholeno que pueden ser empleados como agentes tensoactivos en la composición de esta invención, son los que tienen la fórmula general

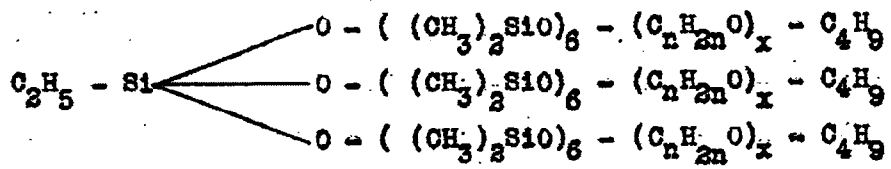


en la que $(C_n H_{2n} O)_x$ es un bloque mixto de polioxietileno y oxipropileno que contiene aproximadamente 17 unidades ox-

287602



etileno y 13 unidades oxipropileno y R, R' y R'' son grupos
 alcoholilo, tales como metilo, etilo, propilo, butilo y simi-
 lares. El copolímero en bloque de oxialcoholileno polisiloxa-
 no particular empleado en los ejemplos, tiene la fórmula
 5 general



10 en la que (C_nH_{2n}O)_x es un bloque mixto de polioxietileno y
 oxipropileno que contiene aproximadamente 17 unidades oxie-
 tileno y 13 unidades oxipropileno.

También son útiles para las composiciones de esta in-
 vención, otros tipos de agentes tensoactivos. Estos agentes
 15 tensoactivos de tipo aniónico y catiónico, son conocidos
 en la técnica.

Se pueden emplear otros ingredientes de composición
 para producir los productos celulares de reacción de poli-
 isocianatos de esta invención, por ejemplo, agentes humec-
 20 tantes, emulsificantes, cargas, pigmentos y colorantes,
 antidegradantes, plastificantes, antioxidantes y aditivos
 resistentes a la combustión, tales como óxido de antimonio
 y semejantes.

Son ilustrativos de las cargas que pueden ser emplea-
 25 das en las composiciones de esta invención, el negro de
 humo, talco, sílice, dióxido de titanio, mica, pulpa de
 madera y semejantes.

Se pueden emplear pequeñas cantidades de agua en las
 composiciones de esta invención, para facilitar el hincha-
 30 miento. El agua reacciona con el isocianato para producir

287602

dióxido de carbono que actúa como agente de hinchamiento. En general, cuando se emplea agua en las composiciones de esta invención, se prefiere emplearla en cantidades inferiores a dos partes en peso por cada 100 partes en peso del compuesto orgánico poliaminado combinado y del éter poli-
5 alcoholénico de poliol empleado. Como es natural, se pueden emplear cantidades mayores de agua. Sin embargo, no se obtienen con ello ventajas proporcionales, y ello aumenta también la cantidad de isocianato que debe ser utilizada.

10 Los polioles polieterificados empleados en la práctica de la presente invención, pueden ser obtenidos a partir de óxidos de alcoholeno, oxitanos sustituidos, glicoles, éteres heterocíclicos y otros materiales, por polimerización, copolimerización y semejantes.

15 Por ejemplo, puede polimerizarse tetrahidrofurano en presencia de cantidades catalíticas de ácido fluorosulfónico, para preparar poliol de éter politetrametilénico que tiene la fórmula $HO(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-)_nH$, en la que n es un entero. Los glicoles pueden ser polimerizados también
20 en presencia de ácidos minerales, de ácido sulfónico o de tierra de batán. Todavía se pueden utilizar otros métodos conocidos de los expertos en la técnica, para la preparación de estos polioles de éteres polialcoholénicos. Los polioles de éteres polialcoholénicos lineales tienen por
25 lo menos tres átomos de carbono en sus grupos alcoholeno, y pueden tener hasta 8 átomos de carbono o más en sus grupos alcoholeno. Son ejemplos útiles de polioles de poli-éteres, el glicol de éter polipropilénico, el glicol de éter polietileno-éter-propilénico, el glicol de éter poli-
30 tetrametilénico, el glicol de éter polipentametilénico,

287602



el glicol de éter polihexametilénico, el glicol de éter poli-1,6-octametilénico y semejantes, y sus mezclas.

5 Se pueden obtener polioles de poliéteres de cadena ramificada, por reacción de glicoles o de óxidos de alcoholeno o de mezclas de los mismos y similares, con materiales tales como sacarosa, sorbita, copolímeros de alcohol vinílico y estireno, hexanetriol, pentaeritrita, glicerina, floroglucina, trimetilol fenol, trimetilol benceno, trimetilol propano y similares, en presencia de catalizadores
10 adecuados. Para preparar materiales flexibles se prefiere emplear los polioles de alto peso molecular, es decir, los polioles de poliéteres que tienen un peso molecular medio de desde aproximadamente 600 hasta 6.000 y desde 2 a 4 grupos hidroxilo reactivos.

15 Los compuestos orgánicos poliaminados empleados en la composición de esta invención, se producen de acuerdo con los siguientes procedimientos:

Ciano etilación de Polipropilenglicol

20 Se hizo reaccionar una mezcla de 89 g (1,88 moles) de acrilonitrilo, 310 g (0,73 moles) de un polipropilén glicol de un peso molecular medio de 425 y 2 g de solución de hidróxido potásico al 20 % en dietilenglicol, manteniendo la temperatura por debajo de 60° C por medio de enfriamiento exterior. La reacción fué completa en aproximadamente una hora. Se añadieron aproximadamente 5 cc. de
25 ácido clorhídrico diluido para neutralizar el catalizador. El producto arriba indicado fué añadido a una bomba de hidrogenación provista de agitación, añadiéndose también a la bomba 306 g de anhídrido acético, 35 g de catalizador
30 de níquel Raney húmedo y 50 g de acetato sódico anhidro.



La bomba se cargó a continuación con hidrógeno hasta una presión de 14 kg por cm^2 manométricos, a 30°C . La temperatura rebasó ligeramente este límite durante la primera hora de operación, y dentro de las últimas dos horas se elevó hasta algo por encima de 50°C ; mientras tanto, la presión de hidrógeno descendió. Al cabo de tres horas se sacó el producto de la bomba y se filtró para eliminar el catalizador. Seguidamente, se separó a vacío el anhídrido acético; a continuación, se colocó el producto en un matraz de 2 litros con 500 gramos de solución de hidróxido potásico al 20 % en metanol. Al cabo de 24 horas de reposo a la temperatura ambiente, se neutralizó el producto con ácido clorhídrico. El agua y los volátiles se eliminaron por separación a vacío a 3 mm de presión y 310°C de temperatura. El residuo (378 gramos) se cargó al destilador molecular. Se obtuvieron las siguientes fracciones:

	<u>Fración</u>	<u>Volumen</u> (c.c.)	<u>Temperatura</u> $^\circ \text{C}$.	<u>Presión</u>	<u>n_{24}°</u> <u>D</u>
	1	4	85°C .	7 microns	1.4464
20	2	19	106	4 "	1.4490
	3	22	109	3 "	1.4490
	4	34	125	2 "	1.4492
	5	100	143	2 "	1.4499
	6	100	155	2 "	1.4503
25	7	32	160	2 "	1.4507
	Residuo	56			

Se reunieron las fracciones 2 a 5, y se valoraron con ácido perclórico. El producto ensayado dió un 97 % de dismina suponiendo un peso molecular de 539.



Ciano etilación de éter de politetrametilenglicol

Se preparó una solución de 5 gramos de hidróxido potásico en 2.350 gramos (2,42 moles) de éter de politetrametilenglicol (de un peso molecular de aproximadamente 5 970), calentando hasta 80° C durante dos horas, con agitación. Esta solución, se enfrió seguidamente hasta 33° C, y se añadieron 283 gramos (5,35 moles) de acrilonitrilo en porciones y durante un período de dos horas. La temperatura ascendió hasta 49° C, y la mezcla se dejó en reposo a la temperatura ambiente durante las siguientes 48 10 horas. El producto de reacción se neutralizó a continuación mediante la adición de 10 gramos de HCl concentrado. El producto arriba mencionado (530 gramos) se añadió a una bomba de hidrogenación provista de medios de agitación. A la bomba se añadieron también anhídrido acético 15 (306 gramos), 35 gramos de catalizador de níquel Raney húmedo, y 50 gramos de acetato sódico anhidro. Seguidamente, se cargó la bomba con 14 kilos de presión de hidrógeno a 30° C. La temperatura rebasó ligeramente este límite durante la primera hora de operación, y dentro de las 20 dos últimas horas ascendió hasta algo por encima de 50° C, descendiendo entre tanto la presión de hidrógeno hasta 8,75 kilos. Al cabo de tres horas se sacó el producto de la bomba, y se filtró para eliminar el catalizador. Seguidamente, se separó a vacío el anhídrido acético. El producto 25 (470 gramos) se introdujo a continuación, en un matraz de 2 litros con 500 gramos de solución de hidróxido potásico al 30 % en metanol. Después de dejar en reposo a la temperatura ambiente durante 24 horas, se neutralizó 30 el producto con ácido clorhídrico. Se añadió éter dietílico



adicional para mantener el producto en solución. Después de neutralizar el producto en el disolvente, se hizo pasar a través de una columna intercambiadora de iones. Seguidamente, se separaron los disolventes por destilación bajo vacío suave. El producto que quedó como residuo era transparente, de color ligeramente tostado, y de una pureza de un 94 % determinada por valoración utilizando ácido perclórico N/10 en ácido acético, suponiendo un peso molecular de 1086 para el producto diamina.

10 En una reacción similar a la expuesta en lo que antecede, se añadió acrilonitrilo a los hidroxilos de un éter de polipropilén triol de un peso molecular de 3.000. Este triol se preparó mediante la condensación de óxido de propileno a glicerina catalizada por base. Este aducto de nitrilo después de hidrogenación y de procesos de purificación subsiguientes, dió el siguiente análisis:

Amina primaria - 0,825 meq./gramo

Amina secundaria - 0,020 meq./gramo

20 De igual manera, un éter de polipropileno-etilén triol de aproximadamente 4000 de peso molecular (preparado por condensación catalizada por bases de este producto con óxido de etileno para convertir la mayor parte de los grupos terminales hidroxilo secundarios en grupos terminales hidroxilo primarios), fué tratado con un exceso de un 10 % de acrilonitrilo sobre la relación molar de 3:1 de acrilonitrilo necesaria para la reacción con el triol arriba indicado. Después de hidrogenación y purificación subsiguientes el producto dió el siguiente análisis:

Amina primaria - 0,785 meq./gramo

30 Amina secundaria - 0,024 meq./gramo



Otro método para preparar los materiales de partida terminados por grupos amino empleados en el procedimiento de esta invención, es el siguiente:

5 Se pesaron un mol (966 gramos) de éter de politetra-
metilenglicol, 445 gramos (2,4 moles) de cloruro de p-
nitrobenzilo y 395 gramos (5 moles) de piridina, en un
matraz de 5 litros equipado de agitador, condensador de
reflujo y termómetro. Una vez disipado el calor procedente
de la reacción exotérmica, la mezcla de reacción se calen-
10 tó a reflujo durante media hora. Seguidamente, se enfrió
hasta 30° C y se neutralizó con 1500 cc. aproximadamente
de solución al 10 % de carbonato sódico, hasta que cesó
el desprendimiento de dióxido de carbono, manteniendo la
temperatura durante la adición de carbonato por debajo de
15 los 30° C. A continuación se detuvo la agitación y se de-
jaron separar las fases. La capa acuosa fué separada por
decantación y la capa orgánica se lavó con agua. Seguida-
mente, se separaron el agua y la piridina de la capa orgá-
nica por destilación. El producto, después de la separa-
20 ción del disolvente, era un líquido viscoso de color pardo
claro. El rendimiento fué de 1205 gramos, 95 % basado en
el glicol utilizado. (Análisis: nitrógeno encontrado - 2,0
por ciento; teórico - 2,2 por ciento. Índice de saponifi-
cación encontrado - 90; teórico - 89). El producto se puso
25 seguidamente en dioxano hasta disolución completa, y se
añadió a la solución un 3 % de catalizador de níquel Raney.
La mezcla se introdujo en una bomba de hidrogenación y se
sometió el producto a una presión de hidrógeno de 126 kg
por centímetro cuadrado, para efectuar la reducción. A con-
30 tinuación, se sometió el producto a filtración para separar

287602

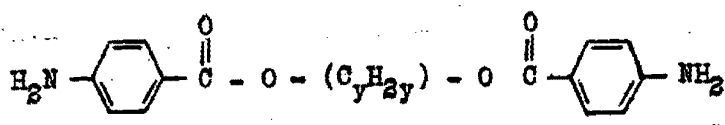


el catalizador, y se separó el dioxano bajo una presión de 1 mm a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente. El residuo se ensayó por valoración con ácido perclórico. La muestra que pesaba 1,349 gramos necesitó 23 cc. de ácido perclórico 0,086 N, utilizando un punto final de violeta de metilo. Esto da una pureza de 99 % de diamina, suponiendo un peso molecular de 1.210.

5

Una diamina del tipo

10



en la que y es un entero de 35 ó mayor, se preparó cargando un polibutadieno terminado por grupos hidroxí (peso molecular 1340) (0,1 moles), cloruro de p-nitrobenzilo (0,4 moles), piridina (0,4 moles) y 200 cc. de benceno, en un matraz de fondo redondo de 1 litro y se agitó a la temperatura ambiente. El calor de reacción hizo aumentar la temperatura hasta un máximo de 65° C. Después de alcanzar los 65° C, se agitó la mezcla durante una hora adicional. Después, se añadieron 270 cc. de una solución al 10 % de carbonato sódico en agua. Una vez que hubo cesado el desprendimiento de dióxido de carbono, se trasladó el producto a un embudo de separación, y se añadieron 250 cc. de benceno. Después de la extracción, se separó la capa de benceno, se lavó dos veces con porciones de 100 cc. de solución de cloruro sódico en agua al 20 %, se secó sobre sulfato magnésico anhidro durante la noche, se filtró y se separó de benceno y piridina. El peso del producto separado fué de 196 gramos. El producto separado se diluyó con

15

20

25

30



200 cc. de dioxano y se sometió a hidrogenación utilizando un 3 % de níquel Raney como catalizador e hidrógeno a 126 kg/cm². manométricos. La solución hidrogenada se filtró para separar el catalizador de níquel Raney, y, seguidamente, se eliminó el dioxano por separación a vacío a 110° C y 6 mm Hg. El producto fue un material viscoso de color pardo rojizo claro, que por análisis dió un 70 % de peso de una diamina de 1578 de peso molecular.

Se puede preparar el polidieno de funcionabilidad sustancialmente de grupo terminal de amina secundaria o primaria y de pesos moleculares de aproximadamente 500 hasta aproximadamente 6000, por ejemplo, polibutadieno con funcionabilidad de grupo terminal NH₂ o NHR', mediante la adición de los siguientes reaccionantes tipo

15



a compuestos intermediarios de polidienos dimetálicos siguiendo procedimientos relacionados con los descritos en la patente E.U.A. 2.352.461 y patente E.U.A. 2.316.916, en los que se preparan los diácidos de bajo peso molecular a partir de butadieno, utilizando como iniciador sodio metálico, mediante la adición de dióxido de carbono al aducto disódico de polibutadieno.

La hidrogenación de cualquiera de las diaminas polidiénicas resultantes con procedimientos normales, dará como resultado la preparación de polihidrocarburos con grupos funcionales sustancialmente de aminas primarias y/o secundarias.

30



Los productos de reacción de isocianatos de esta invención pueden ser denominados también poliureas en los casos en que el poliisocianato se hace reaccionar únicamente con el compuesto orgánico poliaminado, y poliurea-poliuretanos cuando las composiciones de partida contienen los compuestos orgánicos poliaminados, un éter de polialcohol no poliol y el poliisocianato.

Los nuevos productos celulares de reacción de isocianatos de esta invención, son utilizables como almohadillas protectoras contra choques, colchones, almohadas y similares.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar completamente esta invención. En los ejemplos todas las partes están dadas en peso, a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Un poliéter de propiléndiamina (es decir, un óxido de polipropileno con grupos terminales amino y un peso equivalente de 1205) (100 gramos) se disolvió en acetona (50 gramos) y se añadió ácido sulfúrico (8,1 gramos) lentamente a la mezcla, para dar la sal de amina. 25 g. de esta solución fueron mezclados con diisocianato de tolueno (1,4 gramos) (80 % de 2,4; 20 % de 2,6) y óxido cálcico (0,59 g) con agitación rápida. Tuvo lugar rápidamente una reacción, y se formó una espuma de poliuretano que llenó por completo un recipiente de 250 cm³.

Es de advertir que si no se añadía óxido cálcico la reacción no se hacía evidente; y cuando se mezcló la amina con el diisocianato de tolueno, la reacción fue tan rápida que solamente se obtuvo una masa gelificada.



EJEMPLO 2

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Triol LG56 de Union Carbide (un aducto de óxido de polipropileno y glicerina, núm. hidroxilo 56)	100
	PPG 1025 Diamina L-3 (un óxido de polipropileno con grupos terminales amino, peso equivalente 1205)	15
10	N, N, N', N'-tetrametilbutano diamina-1,3	0,1
	N-metil morfolina	0,6
	Agua	1,3
	Antara Igepal C0630 (un agente humectante no iónico)	1,0
15	Copolímero en bloque de polisiloxano y óxido de polialcoholes	1,0
	Octoato estannoso	0,28
	Dióxido de carbono	1,0
	Diisocianato de tolueno (mezcla 80/20 de diisocianato de 2,4-tolueno y de 2,6-tolueno)	24,5

20 Los ingredientes arriba indicados se introdujeron en la tobera de una máquina para formar espuma a una presión de carga de 7 kg/cm² manométricos, donde se mezclaron por completo los ingredientes que salieron de la tobera en

25 forma de espuma a una cubeta donde tuvo lugar más formación de espuma. Después de que la espuma hubo alcanzado toda su altura y durante un período de 2 ó 3 minutos, se calentó hasta 100° C durante una hora. Después se aplastó el producto de espuma flexible haciéndolo pasar a través

30 de rodillos con una distancia de agarre de aproximadamente

287502



10-40 % del espesor de la espuma, para producir así una estructura de celda abierta en un 100 % esencialmente. El material espumado tenía las siguientes propiedades:

		<u>Cargas de compresión (en KG)</u>	
	<u>Desviación</u>	<u>Instantánea</u>	<u>1 minuto RMA</u>
5	5 %	8,0	7,5
	10 %	11,0	10,0
	25 %	14,0	13,0
	50 %	20,5	19,0
10	65 %	30,0	27,5
	75 %	51,0	45,5

EJEMPLO 3

En un experimento subsiguiente de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2, se aumentó la cantidad de diamina hasta 25 partes en peso, mientras que se disminuyó la cantidad de diisocianato de tolueno hasta 18,4 partes en peso, y la de agua hasta 0,9 partes en peso. El producto espumado flexible así producido tenía una densidad de 0,26 g/cm³.

EJEMPLO 4

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano, a partir de los siguientes ingredientes:

35

287502



Ingredientes

Partes en peso

	Triol LG56 de la Union Carbide (un aducto de óxido de polipropileno y glicerol, núm. hidroxilo 56)	100
5	Diamina L-3 (un óxido de polipropileno que tiene grupos amino terminales, peso equivalente 1205)	35
	Copolímero bloque de polisiloxano y óxido de polialcoholeno	2,0
	Octoato estannoso	0,3
	N-metil morfolina	1,0
10	N, N, N', N'-tetrametilbutanodiamina-1,3	0,1
	Diclorofluorometano	25,0
	Relación de isómeros 80/20 diisocianatos de 2,4-tolueno y de 2,6 tolueno	23,7
	Relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo	1,03/1,00

15 Los ingredientes arriba indicados, fueron introducidos en la tobera de una máquina de formación de espuma a una presión de carga de 0,35 a 0,7 kg/cm² manométricos, en la que se mezclaron por completo los ingredientes, y se expulsaron de la tobera a una cubeta donde tuvo lugar la formación de espuma. Después de que la espuma hubo alcanzado su altura total durante un período de 2 ó 3 minutos, se calentó hasta 100° C durante una hora. Después, se aplastó el producto de espuma flexible haciéndolo pasar a través de rodillos con una separación o distancia de agarre de aproximadamente 10 a 40 % del espesor de la espuma, para producir así una estructura de celdas abiertas en 100 % esencialmente. El material espumado tenía las siguientes propiedades:

	Densidad	0,033 g/cm ³
30	Elasticidad	31 %

287602



	Resistencia a la tracción Kg/cm ²	0,27
	Resistencia al desgarre medida en Kg por cm lineal	0,12
	Tanto por ciento de alargamiento	75
5	Ensayo de compresión/deformación de la Rubber Manufacturers Association	
	5 % de deformación	1,75
	10	3,50
	25	8,00
	50	15,00
10	65	23,00
	75	30,00

EJEMPLO 6

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Triol LG56 de la Union Carbide (un aducto de óxido de polipropileno y glicerina, núm. hidroxilo 56)	100
20	Diismina L-3 (un óxido de polipropileno que tiene grupos terminales amino, peso equivalente 1305)	35
	Copolímero bloque de polisiloxano y óxido de polialcoholeno	1,8
	Trietileno diismina	0,3
25	N,N,N',N'-tetrametilenobutano diismina-1,3	0,3
	Octoato de zinc	1,0
	Dicloromonofluorometano	25,0
	N-metil morfolina	0,6
	Relación de isómeros 80/20 de diisocianatos de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno	31,4
30	Agua	1,4



Los componentes arriba indicados se mezclaron a mano en recipientes de papel, empleando un agitador de laboratorio a base de aire. Después de que la espuma hubo alcanzado toda su altura durante un período de 2 ó 3 minutos, se calentó hasta 100° C durante una hora. Después de esto se aplastó el producto de espuma flexible, haciéndolo pasar a través de rodillos con una separación o distancia de agarre de aproximadamente un 10 a un 40 % del espesor de la espuma, para producir así una estructura de celdas abiertas en 100 % esencialmente. El material espumado tenía las siguientes propiedades:

Densidad	0,32 g/cc.
Elasticidad Schopper	34,0

15

EJEMPLO 6

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 5, se preparó una espuma utilizando Dow 112-3, un éter de polipropilén-triol terminado por óxido de etileno de peso molecular 3000, en lugar de 1G56. El material espumado tenía las siguientes propiedades:

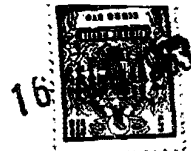
Densidad	0,031 g/cm ³
Elasticidad Schopper	34,0

25

EJEMPLO 7

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano, a partir de los siguientes ingredientes:

30



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Triol LG56 de Union Carbide (un aducto de óxido de polipropileno de glicerina, núm. hidroxilo 56)	100,0
5	Triamina LHC 35 (un aducto de óxido de propileno de 1,2,6-hexanotriol que tiene tres grupos amino terminales)(peso molecular aproximadamente 4800)	35,0
	Octoato estannoso	0,5
	Copolímero bloque de polisiloxano y óxido de polialcoholeno	1,5
	N, N, N', N'-tetrametilbutanodiamina	0,1
10	N-metil morfolina	0,6
	Agua	1,8
	Diisocianato de tolueno relación isómero 80/20	31,2
	Dicloromonofluorometano	40,0
15	Calidad atomite de carbonato cálcico	50,0

Los componentes arriba indicados fueron mezclados a mano en recipientes de papel, empleando un agitador de laboratorio a base de aire. Una vez que la espuma hubo alcanzado toda su altura durante un período de 2 ó 3 minutos, se calentó hasta 100° C durante una hora. Después de esto, se aplastó el producto de espuma flexible haciéndolo pasar a través de rodillos con una separación o distancia de agarre de aproximadamente 10-40 % del espesor de la espuma, para producir así una estructura de celda abierta 100 % esencialmente. La espuma tenía entonces una densidad de 0,03 gramos/cm³.

EJEMPLO 8

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano a partir de los siguientes ingredientes:



Ingredientes

Partes en peso

	Diamina L-3 (un óxido de polipropileno que tiene grupos amino terminales, peso equivalente 1305)	100 gramos
	Acetona	50 cc
5	Acido sulfúrico, concentrado	8,3 gramos
	Diisocianato de tolueno	8,9 "
	Oxido de calcio	3,0 "

Los 100 gramos de Diamina L-3 fueron disueltos en 50 cc de acetona, y se añadieron 8,3 gramos de ácido sulfúrico concentrado a la mezcla. Durante la adición del ácido sulfúrico la temperatura ascendió aproximadamente 12° C. Se mezclaron 150 g de la mezcla de reacción arriba indicada y 8,9 g de diisocianato de tolueno. No tuvo lugar reacción; a esta mezcla se añadieron 3 g de óxido de calcio después de lo cual se sometió inmediatamente la mezcla a formación de espuma para obtener una espuma de poliuretano con una densidad de 0,06 g/cm³.

EJEMPLO 9

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéster-poliuretano, a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes

Partes en peso

25	Triol LG56 de Union Carbide (un aducto de óxido de propileno de glicerol, mm. hidroxilo 56)	100,0
	Copolímero bloque de polisiloxano y óxido de polialcoholeno	1,80
	Octoato estannoso	0,40
30	Triamina L-11 de Union Carbide (Triamina LG56, un aducto de óxido de polipropileno de glicerol que tiene grupos amino terminales)	21,30

287602



Agua	1,900
N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina	0,075
N-metil morfolina	0,60
Diisocianato de relación 65/35 de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno	31,20
Freon-11 (dicloromonofluorometano)	20,00

5

10

15

20

25

Se introdujeron los ingredientes arriba indicados en la tobera de una máquina de formación de espuma, a una presión de carga de 0,35 a 0,7 kg/cm² manométricos, donde se mezclaron por completo los ingredientes, y se expulsaron desde la tobera a una cubeta donde tuvo lugar la formación de espuma. Después de que la espuma hubo alcanzado toda su altura durante un período de 2 ó 3 minutos, se calentó hasta 100° C durante una hora. Después de esto, se aplastó el producto de espuma flexible haciéndolo pasar a través de rodillos que tenían una separación o distancia de agarre de aproximadamente 10-40 % del espesor de la espuma, para producir así una estructura de celda abierta del 100 % esencialmente. El material espumado tenía las siguientes propiedades:

Densidad	2,15 lb/cu. ft.
Recuperación	61,0 %
25 % de compresión/ deformación	3,5
90 % de compresión permanente	7,6

EJEMPLO 10

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano a partir de los siguientes ingredientes:

30



Ingredientes

Partes en peso

	Triol LC56 de Union Carbide (un aducto de óxido de polipropileno de glicerol, num. hidroxilo 56)	100,0
5	Copolímero bloque de polisiloxano y óxido de polialcochileno	1,60
	Octoato estannoso	0,40
	Diamina L-3 de Carbide (un óxido de polipropileno que tiene grupos amino terminales, peso equivalente 1205)	27,20
	Agua	1,75
10	Tetrametilbutano diamina	0,075
	N-metil morfolina	0,60
	Diisocianato de tolueno 80/20	31,20
	Freon-11 (dicloromonofluorometano)	10,0

Los ingredientes arriba indicados se introdujeron en una tobera de una máquina de formación de espuma a una presión de carga de 0,35 a 0,7 kg/cm² manométricos, donde se mezclaron por completo los ingredientes y se expulsaron de la tobera en una cubeta donde tuvo lugar la formación de espuma. Después de que la espuma hubo alcanzado toda su altura durante un período de 2 ó 3 minutos, se calentó hasta 100° C durante una hora. Después de esto, el producto de espuma flexible se aplastó haciéndolo pasar a través de rodillos con una separación o distancia de agarre de aproximadamente 10-40 % del espesor de la espuma, para producir así una estructura de celda abierta esencialmente del 100 %.

El material espumado tenía las siguientes propiedades:

	Densidad	2,92 lb/cu. ft.
	% de recuperación	57
	25 % compresión/deformación	4,2
30	Resistencia a la tracción	3,8



16

Resistencia al desgarre	0,6
% de alargamiento	80
90 % de deformación permanente	5,2

5

EJEMPLO 11

Se preparó una espuma flexible del tipo de poliéter-poliuretano a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
10	Triol LG56 de Union Carbide (un aducto de óxido de polipropileno de glicerol, num. hidroxilo 56)	75
	Diéster de ácido p-diamino benzoico y polibutadieno glicol	25
	Polímero bloque de oxialcoholeno y polisiloxano	1,0
15	Octoato estannoso	0,3
	Dicloromonofluorometano	10,0
	N-metil morfolina	0,25
	N,N,N',N'-tetrametilbutano diamina	0,03
	Agua	1,72
20	Relación isómero 80/20 de diisocianato de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno	24,50

Los ingredientes fueron mezclados en un recipiente de 2 litros aproximadamente, utilizando un agitador de laboratorio accionado con aire, y después de que tuvo lugar la formación de espuma, se curaron durante 2 horas a 121° C. Se obtuvo como resultado una espuma con las siguientes propiedades:

25	Densidad	1,35 lbs/cu. ft.
	Elasticidad Schopper	38 %
30	Se preparó una espuma similar utilizando 50 partes de	

287302

28730216



la polibutadieno diamina y reduciendo el propilén-triol (LG56) a 50 partes. Esta espuma tenía una densidad de 0,023 g/cm³.

5

EJEMPLO 12

25 gramos de una triamina preparada a partir de un polipropilén triol de peso molecular 3000 y 10 g de Freon-11, se hicieron reaccionar con dióxido de carbono a una presión de 8,4 kg/cm², con agitación, durante una hora. La mezcla se enfrió bajo esta presión hasta 15° C, y se llevó hasta la presión atmosférica.

Se le añadieron 1,2 g de óxido de calcio, 5 g de carbonato cálcico finamente dividido, y 0,25 g de un copolímero bloque de oxialcohileno y polisiloxano. Estos componentes fueron dispersados seguidamente. A continuación, se añadieron 2,3 g de diisocianato de tolueno de relación de isómeros 2,4-2,6 80/20, y se mezclaron. Al cabo de un corto período de inhibición, tuvo lugar la reacción y formación de espuma para obtener una espuma estable, que, después de proseguir el curado durante 2 horas a 121° C, era tenaz, flexible y elástica.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el día 31 de mayo de 1962, bajo el número 198.765, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de

30

28760216



Invencción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la obtención de productos celulares de reacción de isocianato, que comprende el recurso de poner en reacción (1) al menos un poliisocianato orgánico con (2) un compuesto orgánico poliamínico exento de grupos distintos del amino que sean reactivos hacia los grupos de isocianato, y de un peso molecular comprendido aproximadamente entre 500 y 6000, en presencia de un agente hinchante.

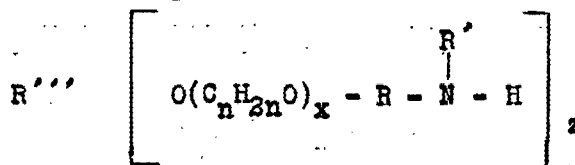
10 2.- Un procedimiento para la obtención de productos celulares de reacción de isocianato, que comprende el recurso de poner en reacción al menos un poliisocianato orgánico con un miembro de la clase consistente en compuestos orgánicos poliamínicos y las sales de éstos, que tengan un peso molecular comprendido entre 500 y 6000 y se hallen libres de grupos distintos del amino que reaccionen con grupos de isocianato, en presencia de un agente hinchante.

15 3.- Un procedimiento para la producción de poliurea-poliuretanos celulares, que comprende el recurso de poner en reacción (1) al menos un poliisocianato orgánico con (2) de 5 a 100 partes en peso de un compuesto orgánico poliamínico exento de grupos distintos del amino que sean reactivos para con los grupos de isocianato, y de un peso molecular comprendido aproximadamente entre 500 y 6000, (3) 20 de 0 a 95 partes en peso de un poliol de éter polialcohlénico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 600 y 6000, y (4) un agente hinchante.

25 4.- El procedimiento del punto 1, en el cual el compuesto orgánico poliamínico es un éter de polialcohlileno con grupos amino esencialmente terminales elegidos de entre 30

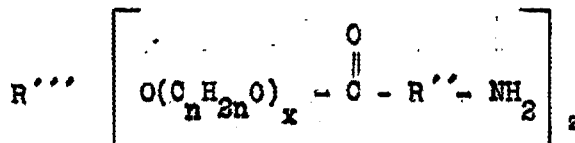


la clase que consta de grupos amino primarios y secundarios, teniendo dicho éter de polialcohileno la fórmula



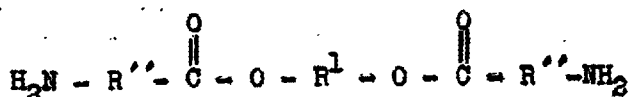
5
10 donde R es un radical de alcohileno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, R' es un miembro de la clase que consta de hidrógeno, alcoholilo y grupos arilo, R''' es una unidad orgánica derivada de un miembro de la clase que consta de dioles, trioles y tetroles orgánicos, n es un entero de 2 a 10, x es un número entero y z es un entero de 2 a 4.

15 5.- El procedimiento del punto 1, en el cual el compuesto orgánico poliamínico es un aminoéster de un éter polialcohilénico, teniendo dicho aminoéster la fórmula



20 en la cual R'' es un miembro de la clase que consta de grupos de alcohileno y grupos de arileno, R''' es una unidad orgánica derivada de un miembro de la clase que consta de dioles, trioles y tetroles orgánicos, n es un entero de 2 a 10, x es un número entero y z es un entero de 2 a 4.

25 6.- El procedimiento del punto 1, en el cual el compuesto orgánico poliamínico es un aminoéster de un hidrocarburo alifático de cadena larga derivado de un polidieno, y tiene por fórmula

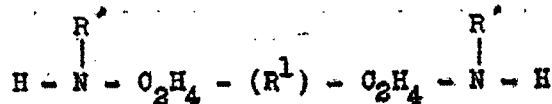


30 en la cual R'' es un miembro de la clase que consta de



grupos de alcoholeno y arileno y R^1 es una cadena alifática larga de un peso molecular comprendida aproximadamente entre 500 y 6000 y se deriva de un polidieno.

7.- El procedimiento del punto 1, en el cual el compuesto orgánico poliamínico es una diamina de fórmula



donde R' es un miembro del grupo que consta de hidrógeno y grupos alcohol y arilo, R^1 es una cadena alifática larga de un peso molecular comprendido aproximadamente entre 500 y 6000 y se deriva de un polidieno.

8.- Un procedimiento para la obtención de productos celulares de reacción de isocianato, que comprende el recurso de formar una mezcla de (1) al menos un poliisocianato orgánico con (2) una sal ácida sensiblemente anhidra de un compuesto orgánico poliamínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000 y exento de grupos distintos del amino que reaccionen con los grupos de isocianato, y (3) un agente hinchante, y añadir luego un material básico y dejar que la mezcla reaccione hasta obtener dicho producto celular de reacción de isocianato.

9.- Un procedimiento para la producción de poliurea-poliuretanos celulares, que comprende el recurso de formar una mezcla de (1) al menos un poliisocianato orgánico, (2) de 5 a 100 partes en peso de un compuesto orgánico poliamínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000 y exento de grupos distintos del amino que reaccionen con los grupos de isocianato, (3) de 0 a 95 partes en peso de un poliol de éter de alcoholeno de un

287602₇₆



peso molecular comprendido aproximadamente entre 600 y 6000, (4) un catalizador para la reacción de isocianato-poliol y (5) dióxido de carbono, añadiéndose dicho dióxido de carbono en mezcla con el compuesto orgánico poliamínico, y dejar que dicha mezcla reaccione hasta producir dicho poliurea-poliuretano celular.

10. - El procedimiento del punto 9, en el cual la mezcla contiene también un copolímero en bloque de polisiloxano y oxialcohileno.

11. - Mejoras introducidas en la fabricación de productos celulares de reacción de isocianato, caracterizadas porque dichos preparados se obtienen por reacción de (1) un poliisocianato orgánico con (2) un compuesto orgánico poliamínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000, siendo los grupos amino de dicho compuesto orgánico poliamínico unos grupos amino esencialmente terminales, y estando dicho compuesto orgánico poliamínico exento de grupos distintos del amino que reaccionen con grupos de isocianato.

12. - Mejoras introducidas en la fabricación de productos celulares de reacción de isocianato caracterizadas porque dichos preparados se obtienen por reacción de (1) un poliisocianato orgánico con (2) un compuesto orgánico poliamínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000, siendo los grupos amino de dicho compuesto orgánico poliamínico unos grupos amino esencialmente terminales, y estando dicho compuesto orgánico poliamínico exento de grupos distintos del amino que reaccionen con los grupos isocianato, (3) un poliol de éter de polialcohileno de un peso molecular aproximadamente com-

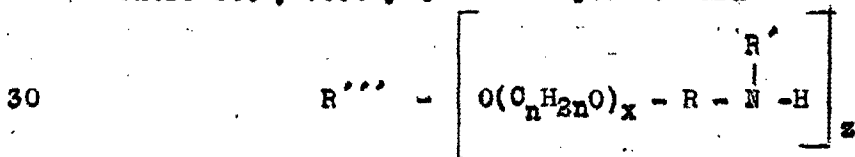


prendido entre 600 y 6000, (4) agua y (5) un catalizador de la reacción del isocianato con los grupos hidroxilo del poliol y el agua.

13.- Mejoras de acuerdo con el punto 13, según las cuales el catalizador es una mezcla de octoato estannoso y una amina terciaria.

14.- Mejoras introducidas en la fabricación de productos celulares de reacción de isocianato caracterizadas porque dichos productos comprenden (1) de 5 a 100 partes en peso de un compuesto orgánico poliamínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000, siendo los grupos amino de dicho compuesto orgánico poliamínico unos grupos amino esencialmente terminales y estando dicho compuesto orgánico poliamínico exento de grupos que reaccionen con grupos de isocianato, distintos de los grupos amino primarios y secundarios; (2) de 0 a 95 partes en peso de un poliol de éter polialcohilénico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 600 y 6000; (3) al menos un poliisocianato, presente dicho poliisocianato en proporción al menos suficiente para reaccionar con esencialmente la totalidad de los grupos amino e hidroxilo presentes; y (4) un agente hinchante.

15.- Mejoras introducidas en la fabricación de productos celulares de reacción de isocianato caracterizadas porque dichos productos son obtenidos por reacción de (1) al menos un poliisocianato con (2) un compuesto orgánico poliamínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000 y que tiene por fórmula

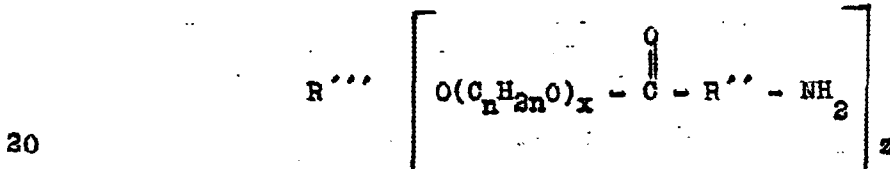


287302



5 en la cual R es un radical de alcohileno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, R' es un miembro de la clase que consta de hidrógeno, grupos de alcohol y grupos de arilo, R''' es una unidad orgánica derivada de un miembro de la clase que consta de dioles, trioles y tetroles orgánicos, n es un entero de 2 a 10, x es un número entero y z es un entero de 2 a 4, (3) un poliol de éter de polialcoholeno de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 600 y 6000, (4) un agente hinchante, (5) un copolímero en bloque de polisiloxano y polioxialcoholeno, (6) octoato estannoso y (7) una amina terciaria.

15 16.- Mejoras introducidas en la fabricación de productos celulares de reacción de isocianato caracterizadas porque dichos productos son obtenidos por reacción de (1) al menos un poliisocianato con (2) un compuesto orgánico poli-
amínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000 y que tiene por fórmula

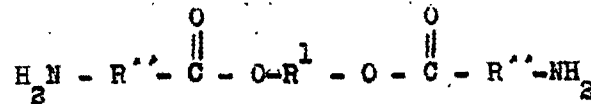


25 en la cual R'' es un miembro de la clase que consta de grupos de alcoholeno y grupos de arileno, R''' es una unidad orgánica derivada de un miembro de la clase que consta de dioles, trioles y tetroles orgánicos, n es un entero de 2 a 10, x es un número entero y z es un entero de 2 a 4, (3) un poliol de éter de polialcoholeno de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 600 y 6000, (4) un agente hinchante, (5) un copolímero en bloque de polisiloxano y polioxialcoholeno, (6) octoato estannoso y (7) una amina terciaria.

30



17.- Mejoras introducidas en la fabricación de productos celulares de reacción de isocianato caracterizadas porque dichos productos son obtenidos por reacción de (1) al menos un poliisocianato con (2) un compuesto orgánico poli-amínico de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000 y que tiene por fórmula



en la cual R'' es un miembro de la clase que consta de grupos de alcohileno y grupos de arileno, R¹ es una cadena alifática larga de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 500 y 6000 y se deriva de un polidieno, (3) un poliol de éter de polialcoholeno de un peso molecular aproximadamente comprendido entre 600 y 8000, (4) un agente hinchante, (5) un copolímero en bloque de polisiloxano y polioxialcoholeno, (6) octoato estannoso y (7) una amina terciaria.

18.- Un procedimiento para la obtención de productos celulares de reacción de isocianato.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 AGO. 1963

F.A.
Alfredo de Echeburu
Por Poder

A.F.A.