

289593

P.- 24.844

File 8715-B

30 OCT. 1963

Rehecha I



289593

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 3 de Julio de 1963, con el número 289.593

en

E S P A Ñ A

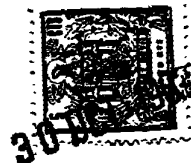
por VEINTE años

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 DE FABRICAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO"

El presente invento se refiere a la fabricación
de uretanos y, más particularmente, al empleo de cataliza
dores de poliamina policíclica en la preparación de poliu
retanos mediante la reacción de isocianatos orgánicos con
5 hidroxicompuestos orgánicos.

Sabido es que los isocianatos reaccionan con
agua, aminas, alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos, y
otros compuestos que contienen hidrógeno lábil. Hasta aho
ra se ha empleado un catalizador con alcoholes secundarios
10 y terciarios, alcoholes primarios de peso molecular alto,

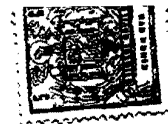
289593



o análogos, para iniciar o controlar la reacción del hidroxicompuesto orgánico y el isocianato. Entre los catalizadores adecuados para preparar uretanos se encuentran las alcohilaminas terciarias tales como trihexilamina, aminoalcoholes tales como butildietanolamina, dialcohiletanolaminas, piridinas, N-alcohol morfolinas y otras varias aminas terciarias acíclicas y cíclicas, según se describe, por ejemplo, en las patentes americanas Nº. 2.957.832 y Nº. 2.993.869.

10 En la actualidad, los compuestos de uretano más importantes se producen haciendo reaccionar un poliisocianato que tiene de 2 a 3 grupos isocianato (tal como un diisocianato aromático) con un polihidroxicompuesto de peso molecular alto que tenga preferiblemente de 2 a 3 grupos hidroxilo terminales. Se han preparado poliuretanos comerciales empleando como hidroxicompuesto poliéteres polihídricos, poliésteres polihídricos, varios polioxialcoholenoglicoles y trioles, y otros varios polialcoholes. Los poliéteres corrientemente son polialcoholenéter glicoles o trioles, y los poliésteres polihídricos se obtienen corrientemente mediante la reacción de un ácido dicarboxílico con un polialcohol tal como un triol, diglicol, poliglicol u otro glicol. Los polioles de poliésteres y poliéteres lineales pueden extenderse más mediante la reacción con un diisocianato de alcoholeno o arileno produciendo enlaces uretano que contienen hidrógeno disponible ligado al átomo de nitrógeno para la reacción con más isocianato. Así, pues, los polímeros de cadena extendida pueden enlazarse con enlaces tridimensionales también a lo largo de la cadena mediante el empleo de poliisocianato o agua adi

15
20
25
30



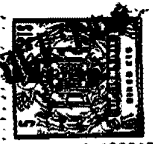
cional. Pueden fabricarse espumas de poliuretano flexi-
bles (elásticas), semirrígidas y rígidas empleando una
mezcla activadora incluyendo agua y un catalizador adecua-
do y a veces una pequeña cantidad de diisocianato adicio-
5 nal. Las espumas pueden fabricarse por el método prepoli-
mero o el método de "un tiempo". También pueden fabricarse
elastómeros de poliuretano sólidos (cauchos) de peso mole-
cular alto que tienen propiedades excelentes. Los cauchos
de poliuretano poseen excelente resistencia a la tracción
10 y a la abrasión y pueden emplearse, por ejemplo, en la fa-
bricación de neumáticos.

El presente invento comprende el descubrimiento
de que la reacción entre un isocianato y un hidroxicompue
sto se acelera mediante el empleo de un producto de reac-
ción poliamina policíclica de formaldehído y una alcohile
15 nodiamina en una relación molar de 2 moles, aproximadamen-
te, de formaldehído por mol de alcohilenodiamina, tenien-
do dicha alcohilenodiamina la fórmula general $H_2N-R-NH_2$
en la que R es un radical alcohileno de 2 a 4 átomos de
20 carbono. El catalizador preferido de este invento es una
poliamina policíclica compuesta de 2 a 5, aproximadamente,
unidades de la fórmula general $-CH_2-\overset{|}{N}-R-\overset{|}{N}-CH_2-$ en la que
cada R es un radical alcohileno de 2 a 4 átomos de carbo-
no, satisfaciéndose mediante átomos de carbono todas las
25 valencias de nitrógeno en dicha poliamina policíclica. Ca-
da uno de los grupos R es, preferiblemente, un radical al-
cohileno, seleccionado del grupo compuesto por los radica-
les etileno, trimetileno y tetrametileno, con preferencia
etileno.

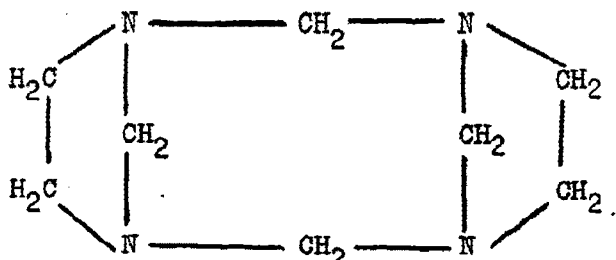
30 Un compuesto de este tipo puede fabricarse, por

289593

30

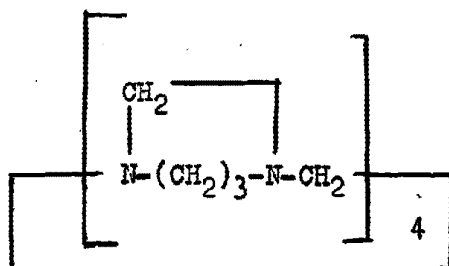


ejemplo, condensado una alcoholenodiamina tal como etileno
diamina con formaldehido en una relación molar 1:2, res-
pectivamente, formando como producto:



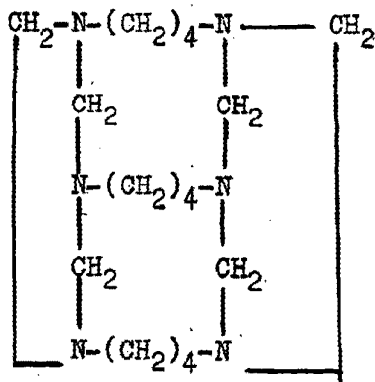
10 identificado como dietileno tetrametilenotetramina.

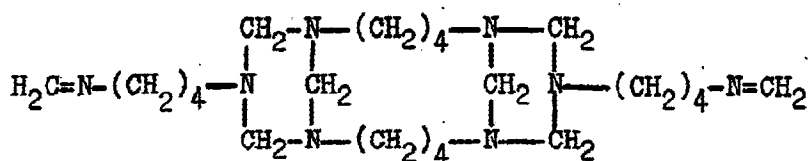
Cuando la trimetilenodiamina se condensa con
formaldehido en una relación molar respectiva de 1:2, se
forma un compuesto identificado como ciclotetrametileno-
-tetrahexahidropirimidina:



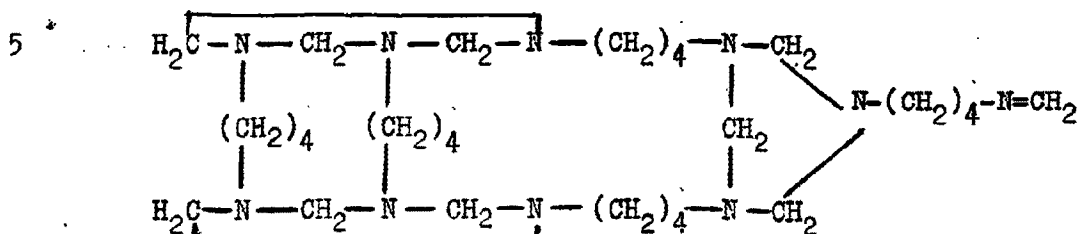
20

Cuando la tetrametilenodiamina se condensa con
formaldehido en una relación molar respectiva de 1:2, los
productos comprenden:





y



10 Los compuestos arriba citados son bien conocidos. El método de preparar estos compuestos se explica en un artículo de Krassig: Makromol Chem. 17; 77-130 (1955). Si se desea, puede estar presente durante la reacción de condensación un exceso de formaldehído para garantizar la presencia de

15 grupos amino terciarios solamente, pero, la relación de reaccionantes en los productos deseados es dos moles de formaldehído por mol de diamina. Generalmente, durante la reacción de condensación no se emplea más de un exceso molar doble de formaldehído.

20 Se ha encontrado que los compuestos anteriormente citados son catalizadores excepcionales para poliuretanos. Como la reacción deseada entre un poliisocianato y un hidroxicompuerto orgánico puede promoverse utilizando una cantidad, en peso, de dicho catalizador que es una

25 fracción muy pequeña de la cantidad de catalizadores de amina terciaria típicos, tales como N-metil morfolina o trialcoholaminas, y como el catalizador de este invento es muchas veces más reactivo que los catalizadores de poliuretano típicos anteriormente usados, el tiempo de reacción

30 puede reducirse considerablemente. El catalizador de este

289593

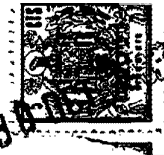


invento es también mejor que los catalizadores de amina terciaria típicos para preparar uretanos, porque tiene una volatilidad muy baja, gran estabilidad térmica, y mayor basicidad por unidad de peso de compuesto. Estas propiedades permiten un empleo más eficaz del compuesto, una vulcanización más rápida en los plásticos polímeros, y una reducción al mínimo del tiempo y la temperatura necesarios para cualquier post-vulcanización. De esta manera se puede fabricar un polímero no contaminado por productos de disociación térmica.

En las reacciones entre hidroxicompuestos orgánicos e isocianatos que, sin catalizador, requieren temperaturas de iniciación tan altas que se hace extremadamente difícil o imposible el control de la reacción siguiente, el catalizador del presente invento es muy importante. Dicho catalizador puede usarse, por ejemplo, ventajosamente en las reacciones típicas entre diisocianatos de arileno y dioles o polialcoholes superiores para formar poliuretanos de peso molecular alto que tienen cadenas lineales largas.

Se pueden hacer reaccionar varios isocianatos e hidroxicompuestos utilizando el catalizador de este invento para promover o acelerar la reacción. Los isocianatos convenientes comprenden diisocianato de 2,4-tolileno; diisocianato de p-fenileno; diisocianato de difenilmetano; diisocianato de m-fenileno; diisocianato de butileno-1,4; diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno; triisocianato de benceno; diisocianato de naftileno-2,4; diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno; diisocianato de ciclohexileno; diisocianato de 2-metil butano-1,4, y otros

289593



poliisocianatos que se detallan en las patentes americanas N^o. 2.957.832, 2.993.869 y 3.028.353. Entre los hidroxicompuestos convenientes que pueden hacerse reaccionar con cualquiera de los isocianatos más arriba mencionados se encuentran los siguientes; glicerol, 1,3,6-hexanotriol; polipropilenéterglicol; poliisopropilenéterglicol; etilenoglicol; exametilenodiol; propilenoglicol; 1,4-butanodiol; polietilenoglicol; sorbitol, hidroxipoliésteres; ciclohexanodiol; u otros polialcoholes o compuestos terminados por hidroxí que se describen en las patentes antes mencionadas o en la solicitud americana número de Serie 106.262.

Cada uno de los isocianatos más arriba mencionados pueden hacerse reaccionar con cualquiera de los hidroxicompuestos antes citados, en presencia del catalizador de este invento para producir un uretano. Al realizar la reacción, la cantidad del compuesto isocianato puede seleccionarse de manera que cada grupo isocianato reaccione con un grupo hidroxí. Puede emplearse un ligero exceso molar de isocianato. La concentración del catalizador de este invento puede ser tan baja como 0,1 por ciento, en peso, de los compuestos poliisocianato en la mezcla de reacción, especialmente cuando el catalizador se emplea junto con otros catalizadores de base nitrógeno común. Corrientemente, el catalizador de este invento permite que la reacción se inicie a temperatura ambiente, sin calentamiento exterior, aunque algunas veces puede ser conveniente cierto calentamiento moderado para acelerar aun más la reacción.

El catalizador de este invento es particularmente importante en la fabricación de polímeros de uretano



enlazados tridimensionalmente, de peso molecular alto, tales como cauchos elásticos y espumas elásticas. Para fabricar este tipo de poliuretano, corrientemente es preferible emplear un hidroxicompuesto orgánico en forma de un poliéter o poliéster lineal acabado por hidroxilo que tenga un peso molecular de 1500 a 5000. Los hidrógenos de hidroxilo activos disponibles en los extremos de la cadena poliéster o poliéter pueden reaccionar con diisocianatos para formar compuestos de cadena alargada que tienen enlaces uretano repetidos. Los compuestos de isocianato preferidos para emplear en la extensión de las cadenas y para la formación de polímeros ramificados son los diisocianatos de tolileno, fenileno y naftileno, particularmente el isómero 1,5-naftileno, el isómero 2,4-tolileno y el isómero 2,6-tolileno. El catalizador del presente invento acelera la reacción de extensión de la cadena así como la reacción de formación de enlace cruzado subsiguiente. El diisocianato comprenderá ordinariamente de 15 a 35 por ciento, aproximadamente, en peso, de la carga poliéster o poliéter. Cuando se incorpora al sistema un poliisocianato que tiene tres, cuatro o más grupos isocianato, el polímero resultante es generalmente correoso o resinoso. Sin embargo, semejante correaccionante polifuncional puede emplearse, por ejemplo, en un sistema que se vaya a pulverizar como un revestimiento de superficie allí donde se necesita una vulcanización muy rápida para reducir o evitar el corrimiento del polímero que se está formando sobre la superficie revestida mediante rociado.

Para efectuar la reacción por extensión de la cadena pueden emplearse diversos métodos. Un método con-

289593



siste en librar de agua el poliéster o poliéter terminado por hidroxilo, calentar a 100°C., y luego añadir todo el diisocianato. Se produce una reacción exotérmica y se completa en un período relativamente corto de varios minutos. El producto de reacción se conserva libre de agua para evitar reacciones secundarias de formación de enlace cruzado antes de la vulcanización final. En un método modificado, se añade inicialmente menos del equivalente estequiométrico del diisocianato al poliéter o poliéster precalentado (100° C., aproximadamente) y secado, añadiéndose el resto para la reacción de formación de enlace tridimensional subsiguiente con los átomos de hidrógeno de los enlaces de uretano formados en las cadenas adyacentes.

En la fabricación de elastómeros de poliuretano de acuerdo con el método de este invento, es corriente hacer reaccionar un peso equivalente de un poliol (poliéter o poliéter) lineal de cadena larga que tiene de 2 a 3 grupos hidroxilo terminales y un peso molecular de 1000 a 10.000, con 0,8, por lo menos, y corrientemente no más de 12 pesos equivalentes de un diisocianato (alifático o aromático) orgánico. La relación molar o relación de peso equivalente de isocianato a poliol es corrientemente 0,9:1 a 6:1, lo mismo en el sistema prepolímero que en el de "un tiempo". Dicha relación puede hallarse alrededor de 1:1 (es decir, 1,1:1 a 1,5:1).

Cuando se emplea agua como un agente de formación de enlace tridimensional o para reaccionar con un grupo isocianato se desprende gas dióxido de carbono, se forma un enlace urea, y los átomos de hidrógeno de dicho enlace urea pueden reaccionar con isocianato no reacciona

289593



do para formar macromoléculas enlazadas, tridimensionales. El gas dióxido de carbono liberado actúa como un agente de hinchamiento cuando se emplea agua como el agente de formación de enlace tridimensional en la fabricación de espumas. Cuando se emplean poliéteres o poliésteres lineales terminados por hidroxilo y diisocianatos se producen espumas elastómeras, esponjosas, blandas.

A medida que el contenido de hidroxilo del poliéter o poliéster aumenta, la espuma se hace más rígida. Este efecto puede conseguirse con los poliéteres o poliésteres lineales antes mencionados si se introduce, solo o mezclado con diisocianatos, un poliisocianato que tenga tres o más grupos isocianato.

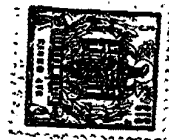
En las reacciones de formación de enlace tridimensional efectuadas en ausencia sustancial de agua, se obtienen composiciones plásticas moldeando o colando la mezcla de reacción y vulcanizando después in situ. La reacción de formación de enlace tridimensional se acelera por medio de cantidades muy pequeñas, a veces tan bajas como 10 partes por millón o menos, en peso, del componente hidroxilado, de un catalizador tal como dietilenotetrametileno tetramina. Ordinariamente, el catalizador se añade a los reaccionantes iniciales y no será necesaria ninguna adición posterior de catalizador para promover la vulcanización final. Sin embargo, si se desea, y particularmente en aquellos casos en que la adición inicial de catalizador se hace al mínimo, la adición posterior de catalizador puede hacerse en la etapa de formación de enlace tridimensional agitando dicho catalizador en el producto de reacción fundido. Cuando se emplea el catalizador de



este invento para acelerar la reacción entre un hidroxicompu-
esto, tal como un polialcohol o un polialquilenóter
glicol, y un diisocianato orgánico, es preferible emplear
nada más que una pequeña cantidad del catalizador (es de
5 cir, no más de 2%, en peso, de dicho hidroxicompu-
esto). Como la reacción resulta demasiado rápida para el mejor
funcionamiento práctico cuando se emplea una cantidad de
catalizador superior a 1%, en peso, del hidroxicompu-
esto, es preferible utilizar una cantidad no superior a la cita-
10 da cuando se fabriquen productos de espuma.

En la fabricación de espumas flexibles de ureta
no de poliéster o poliéter por el método prepolímero, el
catalizador de poliamina policíclica de este invento pue-
de emplearse para acelerar la reacción del diisocianato
orgánico y el poliéster o poliéter terminado por hidroxilo,
15 pero corrientemente es preferible formar el prepolímero
sin catalizador. El catalizador de este invento es prefe-
riblemente parte de la mezcla activadora (es decir, agua,
catalizador y agente de formación de enlace tridimensio-
20 nal polifuncional) añadido al prepolímero para efectuar
la reacción formadora de espuma. Cuando se emplea en la
mezcla activadora, dicho catalizador acelera la reacción
de formación de enlace tridimensional entre los grupos
isocianato terminales del prepolímero uretano poliéster o
25 poliéter viscoso y los grupos hidroxilo del agua, trimeti-
lolpropano, glicerol, hexanotriol, N,N,N',N'-tetraquis
(2 hidroxipropil)-etilenodiamina, u otro agente de enlace
tridimensional que contenga hidroxilo, y facilita la pro-
ducción de elastómeros celulares de alta calidad. Semejan-
30 te prepolímero tiene corrientemente una viscosidad de

289593



1500 centipoises, por lo menos, (es decir, 2000 a 100.000 centipoises, medido a 25° C., con un viscosímetro Brookfield), y el tanto por ciento de grupos isocianato libres en el prepolímero se halla preferiblemente dentro de unos
5 límites predeterminados (es decir, 5 a 15 por ciento del peso total del prepolímero) de manera que puede obtenerse un producto altamente flexible después de formación del enlace tridimensional.

Mientras que muchas de las espumas preparadas con el empleo de catalizadores amina anteriores tienen un olor desagradable, las espumas de poliuretano preparadas con el catalizador de este invento no tienen tal olor. La volatilidad relativamente baja y la excelente estabilidad del catalizador de este invento proporcionan una ventaja
10 más en la preparación de polvos de moldeo estables y otras composiciones "para uso inmediato" conteniendo el catalizador en una mezcla con el hidroxicompuesto y otros componentes de la mezcla de reacción.

En la fabricación de polímeros útiles como elastómeros termoplásticos, aislantes y composiciones para revestimiento, el vulcanizado final o la formación enlace tridimensional puede efectuarse empleando otros compuestos que no sean agua, tales como polioles y aminas. Sin embargo, es preferible emplear agua cuando se están fabricando espumas.
20
25

El catalizador poliamina policíclica de este invento acelerará cualquier reacción entre un isocianato y un hidroxicompuesto, y puede emplearse en la preparación de espumas de uretano poliéster o poliéter rígidas o elastómeros de uretano poliéster o poliéter sólidos (es decir,
30

289593



cauchos de poliuretano del tipo que se explica en la patente americana N^o. 3.028.353), pero dicho catalizador es particularmente importante en la fabricación de espumas de poliuretano flexibles (elásticas).

5 Dicho catalizador puede emplearse en un procedimiento para fabricar espumas de uretano poliéster flexibles o espumas de uretano poliéter flexibles.

 Un procedimiento típico, de acuerdo con este invento, consiste en hacer reaccionar un peso equivalente de
10 un polialquilenoglicol o triol lineal de cadena larga que tenga un peso molecular de 1500 a 5000, con 0,9 a 6 pesos equivalentes (preferiblemente, pesos equivalentes alrededor de 1,1 a 1,5) de un diisocianato de alcoholeno o arileno y agua u otros agentes de formación de enlace
15 tridimensional en contacto con el catalizador de poliamina policíclica para formar la espuma flexible o elastómero celular. Si se emplea un glicol, es preferible emplear agua y un agente de enlace tridimensional orgánico tal como trimetilolpropano, u otro análogo, que tenga de 3 a 15
20 átomos de carbono y de 3 a 4 grupos funcionales. Para el sistema de "un tiempo", corrientemente se prefiere un triol. Son apropiados diversos trioles de peso molecular alto. El triol puede ser un triol comercial del tipo que se describe en la solicitud americana número de serie
25 810.992, presentada el 5 de mayo de 1959, (y en la Patente Francesa N^o. 1.255.890), tal como un aducto de óxido de propileno de glicerina u otros aductos de óxido de alcoholeno de polioles sencillos (es decir, polialcoholes que tengan de 3 a 6 átomos de carbono).

30 Los procedimientos para la fabricación de espu-

289593

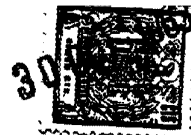


mas de uretano poliéster y poliéter flexibles son corrien
tes. El nuevo catalizador de este invento es conveniente
para uso en tales procedimientos. Un procedimiento típico
consiste en hacer reaccionar un polialquilenocéterpoliol
5 que tenga de 2 a 3 grupos hidroxilo terminales con un ex-
ceso sobre un equivalente molar de un diisocianato de ari-
leno, una cantidad muy pequeña de aceite de polidimetilsí-
licona, y una pequeña cantidad de una mezcla activadora
compuesta por un catalizador de amina terciaria, agua y/o
10 un agente de formación de enlace tridimensional polifun-
cional (tal como trimetilolpropano). El catalizador de es-
te invento puede emplearse para sustituir al catalizador
corriente en dichos procedimientos. La cantidad, en peso,
del aceite de silicona no es corrientemente superior al
15 2 % del poliéter más el diisocianato. La cantidad de agua
necesaria para producir una espuma elástica de alta cali-
dad está corrientemente entre los límites de 0,5 y 2,5
por ciento, y, preferentemente, no es superior al 5 por
ciento del peso total de poliéter más diisocianato.

20 La cantidad del agente de formación de enlace
tridimensional puede ser de 1 a 6 por ciento, aproximada-
mente, y, corrientemente, no es superior al 10 por ciento
del peso total de poliéter más isocianato, aunque, en la
fabricación de espumas rígidas o semirrígidas pueden em-
25 plearse cantidades mayores.

Se comprenderá que las cantidades de ingredientes
utilizadas son bien conocidas en la técnica y pueden va-
riar considerablemente, estando relacionado el presente
invento con un nuevo catalizador más bien que con las can-
30 tidades de materiales a emplear con dicho catalizador.

289593



Los ejemplos siguientes son simplemente ilustrativos y no tienen por objeto limitar este invento cuyo enlaca se describe debidamente en las reivindicaciones anexas.

5. A menos que se especifique de otro modo, todas las medidas se entenderán en partes o porcentajes en peso.

EJEMPLO I

Se suspendieron en dimetilformamida a 80° C.,
10 4,4 moles de paraformaldehído, y se añadieron lentamente
1,7 moles de etilendiamina. La mezcla de reacción se calentó durante una hora a 100° C., se enfrió a 10° C. y se eliminó dimetilformamida y el exceso de formaldehído mediante destilación en vacío durante unas 16 horas a 30° C.
15 El precipitado se recristalizó de benceno, produciendo dietilenotetrametilenotetramina.

EJEMPLO II

Los ingredientes siguientes se mezclaron juntos a temperatura ambiente y se echaron en un molde abierto:

20	Poliéstertrio1 <u>o</u>	100	partes
	Copolímero silicona bloque <u>oo</u>	0,06	partes
	Octoato estannoso	0,133	partes
	Dietilenotetrametilenotetramina	0,2	partes
25	Agua	3,5	partes
	Tolueno diisocianato 80/20 <u>ooo</u>	45	partes

o Un aducto de óxido de propileno de glicerina que tiene un peso molecular promedio de 3000, aproximadamente, y un número hidroxilo prome
30

289593



dio de 56(triol "TG-56" Union Carbide)

oo Un copolímero de bloque de silicón líquido que tiene la fórmula general $C_2H_5Si \left\{ O \left[(CH_3)_2 SiO \right]_6 - (C_nH_{2n}O)_x - C_4H_9 \right\}_3$ en la que cada $(C_nH_{2n}O)_x$ es un bloque mixto polioxietileno-oxipropileno conteniendo, aproximadamente, 17 unidades oxietileno- y 13 unidades oxipropileno, y en la que n es 2 ó 3 y x tiene un valor promedio de 30, aproximadamente.

10 ooo Una mezcla de 80 por ciento, en peso, de 2,4-diisocianato de tolueno y 20 %, en peso, de 2,6-diisocianato de tolueno.

15 Los materiales reaccionaron sin calentamiento externo para producir una espuma de poliuretano elástica que tenía una densidad de 1,27 kg. por cada 28,317 dm³., una resistencia a la tracción de 1,2 kg./cm²., una resistencia al desgarre de 0,99 kg. por cada 2,54 cm., y una elongación a la rotura de 237 %.

20

EJEMPLO III

Los ingredientes siguientes se mezclaron juntos a temperatura ambiente y se echaron en un molde abierto:

25	El poliétertrioI empleado en el Ejemplo I	100 partes
	El copolímero en bloque de silicón empleado en el Ejemplo I	0,9 partes
	Octato estannoso	0,4 partes
	N-metil morfolina	0,6 partes
30	Dietilenotetrametileno tetramina	0,075 partes



289593

Agua 3,5 partes

La mezcla de diisocianato de tolueno empleada en el

Ejemplo I 45,0 partes

5 Los materiales reaccionaron sin calentamiento externo para producir una espuma de poliuretano elástica que tenía una densidad de 0,81 kg. por cada 28,317 dm³., una resistencia a la tracción de 1,3 kg./cm²., una resistencia al desgarre de 1,45 kg. por cada 2,54 cm. y una elongación a la rotura de 330 %.

10

EJEMPLO IV

Los ingredientes siguientes se mezclaron juntos a temperatura ambiente y se echaron en un molde abierto:

15 Polialquilenotriol o 100 partes

El copolímero de bloque de silicona empleado en el Ejemplo

I 1,1 partes

Dietilenotetrametilenotetramina 0,5 partes

20 Agua 3,5 partes

La mezcla de diisocianato de tolueno empleada en el Ejemplo I 47 partes

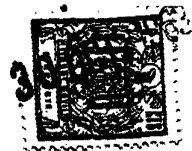
25

o Un copolímero óxido de propileno-óxido de etileno aducto de glicerina que tiene un peso molecular promedio de 3200, aproximadamente, y un número hidroxilo promedio de 56.

30

Los ingredientes arriba indicados reaccionaron sin calentamiento externo para producir una espuma de poliuretano elástica que tenía una densidad de 0,86 kg. por cada

289593



28,317 dm³., una resistencia a la tracción de 1,3 kg./cm²., una resistencia al desgarre de 1,3 kg. por cada 2,54 cm., y una elongación a la rotura de 295 %.

EJEMPLO V

Se preparó un prepolímero haciendo reaccionar 500 partes de un polipropilenoglicol que tenía un peso molecular promedio de 2000, aproximadamente, con 75 partes de diisocianato de meta-fenileno a 90° C. durante 1 y 1/2 horas en un sistema bajo una atmósfera de nitrógeno seca. El prepolímero resultante se enfrió a temperatura ambiente y se encontró que tenía una viscosidad a 26° C. de 3900 centipoises y 2,55 % grupos isocianato.

Los ingredientes siguientes se mezclaron juntos en un matraz cerrado:

- El prepolímero arriba mencionado,
- | | |
|---------------------------------|------------|
| desgaseado bajo vacío | 100 partes |
| 1,4-butanodiol | 2,5 partes |
| Dietilenotetrametilenotetramina | 0,1 partes |

Esta mezcla se echó en un molde y se vulcanizó durante 12 horas a 110° C., dando un producto cauchoide que tenía una resistencia a la tracción de 133 kg./cm². y una elongación a la rotura de 415 %.

Los ejemplos anteriormente expuestos explican las ventajas de un catalizador de tetrametilenotetramina en la preparación de diversos elastómeros de poliuretano. Resultados similares se alcanza cuando los otros compuestos de poliamina policíclica más arriba descritos se emplean mol por mol en lugar de la dietilenotetrametilenotetramina en los Ejemplos II a V. Los procedimientos de los

289593

3099



Ejemplos II a IV producen espumas de poliuretano flexibles de alta calidad, y los catalizadores de este invento por alguna razón proporcionan resultados notables cuando se emplean para producir dichas espumas.

5

El copolímero de bloque silicona usado en los ejemplos anteriormente citados es un producto comercial que se describe en la solicitud americana número 810.992, depositada el 5 de Mayo de 1959 y en la patente francesa Na. 1.255.890, y se pondrá de manifiesto que puede emplearse también otro copolímero de bloque silicona según se explica, por ejemplo, en la solicitud americana número de serie 790.323, presentada el 2 de febrero de 1959, y en la Patente francesa número 1.254.586.

10

15

Aunque es preferible emplear un copolímero de bloque silicona o un aceite de polidialcohol-silicona para preparar espumas flexibles, los expertos en esta técnica comprenderán que pueden fabricarse espumas sin estos ingredientes.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Julio de 1962, bajo el número 209.245, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

30

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

289593



ta de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

3 1.- Un procedimiento de fabricar una espuma de
5 poliuretano que comprende hacer reaccionar un peso equivalente
lente de un poliol orgánico lineal de cadena larga que
tiene de 2 a 3 grupos hidroxilo terminales y un peso molecular de aproximadamente 1000 hasta 10.000, con aproximadamente 0,9 a 12 pesos equivalentes de un poliisocianato orgánico, estando seleccionado dicho poliol del grupo que
10 consiste en alcoholes polivalentes, poliésteres polivalentes y poliéteres polivalentes, y con agua, en presencia de un catalizador, para formar un poliuretano celular, caracterizado por que dicho catalizador es una poliamina policíclica producida por reacción de formaldehído y una alcoholeno diamina.
15

2.- Un procedimiento de fabricar una espuma flexible como se ha definido en el punto 1, en el cual dicho poliol es un éter de polialcoholeno glicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 5.000, dicho diisocianato es un diisocianato de arieno que se hace reaccionar con dicho glicol para formar un prepolímero viscoso que tiene grupos isocianato terminales, y dicho prepolímero se mezcla y se hace reaccionar
20 con una mezcla de activador que comprende dicha agua, dicho catalizador y un agente de reticulación para formar
25 el elástomero celular.

3.- Un procedimiento de fabricar una espuma flexible, que comprende hacer reaccionar un peso equivalente de un éter de polialcoholeno triol lineal de cadena larga,
30 que tiene un peso molecular de 1.000 a 10.000 con aproxi-

289593



madamente 1 a 6 pesos equivalentes de un diisocianato orgánico, y con un agente de reticulación en presencia de un catalizador, caracterizado por que dicho catalizador es una poliamina policíclica producida por reacción de formaldehído y una alcoholeno diamina.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que dicha alcoholeno diamina tiene la fórmula general $H_2N-R-NH_2$, en la cual R es un radical alcoholeno de 2 a 4 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el catalizador es dietileno tetrametileno tetramina.

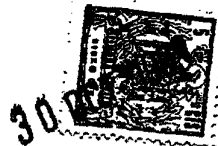
6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que dicho catalizador se forma haciendo reaccionar 2 moles de formaldehído aproximadamente, con cada mol de dicho alcoholeno diamina.

7.- Un procedimiento de fabricar un elastómero celular, en el cual un prepolímero de poliuretano de cadena larga que tiene grupos isocianato terminales y una viscosidad de 1.500 centipoises por lo menos, se hace reaccionar con agua para efectuar la reticulación, caracterizado porque comprende la realización de esta reacción en presencia de dietileno tetrametileno tetramina.

8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que el poliol orgánico es un alcohol divalente.

9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que el poliol

289593



orgánico es un poliéter polivalente con un peso molecular del orden de 1.500 a 5.000.

10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que el poliálcool orgánico es un poliéter polivalente con un peso molecular del orden de 1.500 a 5.000.

11.- Un procedimiento de fabricar una espuma de poliuretano.

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

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

Madrid,

30 OCT. 1963

P. A.
Alberto de Eizaguirre
Por Poder