

16



P - 31.460

Nº 5413
Case 2045. 29-NU
HL Case Nº 16.396

324172

16 ABR. 1966

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 14 de Marzo de 1.966, con el número 324.172

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC, entidad norteamericana, establecida en 300 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE SALES ESTANNOSAS".

Este invento se refiere a sales estannosas estabilizadas y a un método para su producción.

Las sales estannosas son ampliamente utilizadas como catalizadores en la producción de resinas de poliuretano. Estas sales no son estables cuando están expuestas al aire y son fácilmente oxidadas a las correspondientes sales estánnicas e hidrolizadas a compuestos de dihidroxi-estaño. Por ejemplo, la estabilidad de mezclas previas que contienen catalizadores estannosos se mide en términos de varios días en un artículo de Herman Stone, E.A. Dickert & J.S. Dunwoodie en el SPE. Journal

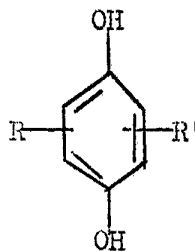


de Noviembre de 1.961, pags. 1.199 a 1.202. En sus estados alterados, el estaño no activa con efectividad la reacción entre los poliisocianatos orgánicos y los compuestos polivalentes para formar resinas de poliuretano; la utilidad de las sales como catalizadores depende de su contenido en estaño estannoso. Por ésto es necesario estabilizar las sales estannosas para asegurar la presencia en la mezcla de reacción de una cantidad catalítica de estaño estannoso.

Además de retener su contenido en estaño estannoso durante periodos prolongados, las sales estannosas deben ser incoloras o de color claro de forma que no comuniquen color a la resina de poliuretano. Las sales estabilizadas deberán ser también compatibles con los otros catalizadores, por ejemplo, las aminas terciarias que se utilizan ordinariamente en la producción de resinas de poliuretano, y no deberán reaccionar con estas aminas para formar productos de reacción coloreados.

De acuerdo con el invento, una composición de sal estannosa estabilizada que comprende una sal estannosa de un ácido monocarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono o un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, está caracterizada porque contiene como estabilizador aproximadamente 0,1 a 3%, basado sobre el peso de la sal, de una alcoholhidroquinona que tiene la estructura:

25



30

en que R representa un grupo alcoholo que tiene de 1 a 8 átomos

324172

16 AB



de carbono y R' representa hidrógeno o un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Ilustrativas de estas alcoholihidroquinonas son las siguientes: toluhidroquinona, etilhidroquinona, isopropilhidroquinona, butilo terciario-hidroquinona, amilo terciario-hidroquinona, n-hexilhidroquinona, dimetilhidroquinona, di-n-propilhidroquinona, di-butilo terciario-hidroquinona, di-amilo terciario-hidroquinona di-hexilhidroquinona, y mezclas de las mismas.

Cualquiera de las sales estannosas que se utilizan ordinariamente como catalizadores en la preparación de resinas de poliuretano puede ser estabilizada por la adición de las alcoholihidroquinonas antes mencionadas. Estas son las sales estannosas de ácidos monocarbóxicos alifáticos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono y las sales estannosas de ácidos dicarbóxicos alifáticos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo hexoato estannoso, 2-etilhexoato estannoso, n-octoato estannoso, decanoato estannoso, laurato estannoso, miristato estannoso, olcato estannoso, succinato estannoso, glutarato estannoso, adipato estannoso, azelato estannoso, y sebacato estannoso.

Solo se necesita añadir una pequeña cantidad de la alcoholihidroquinona a la sal estannosa para mejorar su estabilidad. Una cantidad tan pequeña como aproximadamente 0,1%, basada sobre el peso de la sal, inhibirá su oxidación a la forma estánnica. Se puede utilizar 3% o más, pero no parece resultar ninguna ventaja de la utilización de estas cantidades mayores del estabilizador. En la mayor parte de los casos la cantidad preferida es de 0,5% a 1,5%, basada sobre el peso de la sal, de la alcoholihidroquinona que se utiliza como estabilizador.



Las sales estannosas estabilizadas pueden ser preparadas simplemente añadiendo la alcoholhidroquinona a la sal y agitando hasta que se obtiene una solución homogénea. En algunos casos puede ser necesario calentar la mezcla para efectuar la solución de la alcoholhidroquinona.

5

Las sales estannosas estabilizadas de este invento pierden poco de su contenido en estaño estannoso incluso al exponerlas al aire durante 2 semanas o más. Son de color claro y no comunican color a las resinas de poliuretano. Son compatibles con las N-alcoholmorfolinás y otras aminas terciarias que se utilizan comunmente para catalizar la reacción entre los isocianatos y compuestos polivalentes, y no reaccionan con estas aminas para formar productos de color oscuro.

10

Las nuevas composiciones de este invento pueden contener además de la sal estannosa y del estabilizador, otros materiales que se utilizan convencionalmente en formulaciones de resinas de poliuretano, por ejemplo, agua, agentes tensioactivos, agentes de expansión, disolventes, agentes colorantes y similares.

15

El invento es ilustrado más aún por los siguientes ejemplos.

20

Ejemplo 1: Se prepararon composiciones de sales estannosas estabilizadas disolviendo en 2-etilhexoato estannoso 1%, basado sobre el peso de la sal estannosa, de una alcoholhidroquinona. Las composiciones fueron dejadas reposar a la temperatura ambiente en recipientes abiertos durante 6 semanas. Al final de este tiempo todas las composiciones estabilizadas eran transparentes, lo que indicaba que no estaba presente ninguna cantidad apreciable de sal estánnica. Los resultados de estos ensayos están dados en la Tabla I.

25

30



T A B L A I

5	Ej. nº Estabili- zador.	Compatibi- lidad con N-etilmor- folina.	Aspecto después de 6 sema- nas de ex- posición al aire	% de Sn ⁴⁺		
				Ini- cial	6 días	26 días
	tolu hidroquino- na	Buena	transparente	--	--	--
	2,5-di-butilo terciario-hi- droquinona	Buena	transparente	27.7	--	26.3
10	2,5-di-amilo terciario hi- droquinona	Buena	transparente	--	--	--
	Nada	Buena	turbio (2 días)	27.3	23.7	--

15 Ejemplo 2: Se preparó una serie de composiciones de sales estabiliza-
 das añadiendo 1% en peso de una alcoholhidroquinona o un estabiliza-
 dor comparativo a 2-etilhexoato estannoso, calentando la mezcla has-
 ta aproximadamente 110°C para asegurar la disolución completa y dejan-
 do entonces reposar las soluciones a la temperatura ambiente en re-
 cipientes abiertos. Cada día las muestras fueron tapadas y agitadas
 20 vigorosamente, y entonces se desecharon las tapas. Las propiedades
 de las sales estannosas estabilizadas están dadas en la Tabla II:



T A B L A II

Ej. Estabilizador nº	Compati- bilidad con N-etilmor- felina.	Aspecto des- pués de exposición al aire	% de Sn ⁺⁺			
			Ini- cial	7 días	14 días	
5	tolu hidroquino- na	buena; ligeramente pardo-rojizo	lechoso en 33 días	26.2	--	25.9
10	2,5-di-butilo terciario-hi- droquinona	buena; muy ligeramente pardo rojizo	lechoso en 47 días	26.4	--	26.1
	hidroquinona	buena; pardo rojizo	lechoso en 14 días	26.7	25.9	--
	N-n-butyl-ami- nofenol	buena; pardo	lechoso en 54 días	26.8	--	26.3
15	N,N'-di-butyl sec.p-fenile- nodiamina.	buena; pardo	lechoso en 54 días	26.9	--	26.3
	Nada	buena; lige- ramente rojo	lechoso en 72 horas.	26.7	24.3	24.0

20 A partir de los datos de la Tabla II se observará que las sales estabilizadas de este invento (Ej. nº 2A y 2B) pierden poco de su contenido en estaño estannoso al exponerlas al aire durante 2 semanas y no reaccionan con N-etilmorfolina para formar productos oscuros, mientras que las composiciones comparativas que contenían otros compuestos que son conocidos como poseedores de propiedades autioxidantes, no inhiben satisfactoriamente la oxidación de la sal estannosa (Ej. nº 2C) o reaccionan con N-etilmorfolina para formar productos de color oscuro (Ej. nº 2 D y 2 E).

25 Ejemplo 3: Se preparó una serie de composiciones de sales esta-
30 bilizadas añadiendo pequeñas cantidades de mono-butilo terciario-

324172

16 ABM



5 hidroquinona o di-butilo terciario-hidroquinona a 2-etilhexoato estannoso. Muestras de estos compuestos fueron analizadas después del almacenamiento bajo las condiciones descritas en el ejemplo 2. Los resultados de estos ensayos están dados en la Tabla III.

T A B L A III

Ej. nº	Estabilizador	% de Sn ⁺⁺			% de pérdida de Sn ⁺⁺			
		Inicial	15 días	28 días	48 días	15 días	28 días	48 días.
10	0,5% de monobutilo terciario-hidroquinona	28,84	28,30	27,60	26,25	1.87	4.30	8.98
15	0,5% de di-butilo terciario-hidroquinona	29.03	28.42	27.77	26.79	2.10	4.34	7.72
	0,5% de di-butilo terciario-hidroquinona	29.28	28.80	28.17	26.84	1.64	3.79	8.33
	0,75% de di-butilo terciario-hidroquinona	28.86	28.26	27.70	27.32	2.29	4.02	5.34
20	1% de di-butilo terciario-hidroquinona	27.69	26.94	26.32	25.62	2.71	4.95	7.48

25 Ejemplo 4: El oleato estannoso fué estabilizado por la adición de 0,375%, basado sobre el peso de la sal estannosa, de di-butilo terciario-hidroquinona. Este material fué analizado después del almacenamiento bajo las condiciones descritas en el ejemplo 2. Este oleato estannoso, que contenía inicialmente 14,27% de Sn⁺⁺ contenía 13,41% de Sn⁺⁺ después de 14 días y 12,30% de Sn⁺⁺ después de 35 días de exposición al aire.

30 Los términos y expresiones que se han empleado lo han sido como términos de descripción y no de limitación, y no existe in-



tención en la utilización de dichos términos y expresiones de
excluir cualesquiera equivalentes de los aspectos mostrados y
descritos o de partes de los mismos, sinó que se admite que
son posibles diversas modificaciones dentro del alcance del
5 invento reivindicado,

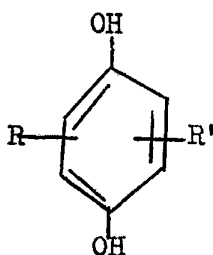
Esta solicitud que corresponde a la presentada en los
Estados Unidos de América, el día 15 de Marzo de 1.965 con el
nº 439.968, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

1. - Mejoras introducidas en la preparación de composicio-
15 nes de sales estannosas que comprenden una sal estannosa de
un ácido monocarboxílico alifático que tiene de 6 a 18 átomos
de carbono o de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de
4 a 10 átomos de carbono caracterizados porque contiene como
estabilizador aproximadamente 0,1 a 3%, basado sobre el peso de
20 la sal, de una alcoholhidroquinona que tiene la estructura



25

en que R representa un grupo alcoholo que tiene 1 a 6 átomos
de carbono y R' representa un miembro seleccionado del grupo
consistente en hidrógeno y grupos alcoholo que tiene de 1 a 6

324172

164



átomos de carbono.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas además porque la proporción de la alcoholhidroquinona es de 0,5 a 1,5%.

5 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizadas además porque la sal estannosa es el 2-etilhexoato.

4.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizadas además porque la alcoholhidroquinona es toluhidroquinona.

10 5.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizadas además porque la alcoholhidroquinona es mono-butilo terciario-hidroquinona.

15 6.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizadas además porque la alcoholhidroquinona es 2,5-di-butilo terciario-hidroquinona.

7.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizadas además porque la alcoholhidroquinona es 2,5-di-amilo-terciario-hidroquinona.

20 8.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de sales estannosas.

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

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

Madrid, 16 ABR. 1966

Alberio de Elizaburu
Por Poderes

LO/.

M. E.