

326942
P.- 31.999



Case 457.810-C

326942

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESPUMAS DE URETANO, POR REAC
CION DE UN POLIETER, UN ISOCIANATO ORGANICO, UN AGENTE ES
PUMANTE, UN CATALIZADOR Y UN AGENTE DE RETICULACION"

La presente invención se refiere al uso de com-
puestos de nitrógeno oxialcoholados en la preparación de
espumas de poliuretano, y a las composiciones así produci-
das.

5 Las espumas rígidas de uretano se han usado ex-
tensamente como material de aislamiento en la preparación
de miembros estructurales para el comercio de la construc-
ción, como aislante para neveras, congeladores y similares,
y para otros fines de aislamiento. Las espumas flexibles
10 de uretano se han usado también extensamente como material

326942

20 MAY 1955



de tapicería, en la preparación de cojines, almohadas y similares, así como en la preparación de colchones y forros de colchones.

5 Aunque se ha empleado una amplia variedad de compuestos en la preparación de espumas de uretano, un problema que existe en la preparación de espumas rígidas es la necesidad de un agente de reticulación que sea capaz de comunicar a la espuma resultante el grado deseado de rigidez, sin afectar de modo adverso a la velocidad de formación de espuma.

10 Otro problema que se encuentra en la preparación de espumas de uretano es la necesidad de producir una espuma que sea sustancialmente resistente a la llama. Aunque se reconoce en general que las proporciones altas de átomos de nitrógeno, fósforo y/o cloro refuerza la resistencia a la llama de la espuma resultante, las presentes técnicas para añadir estos componentes a las espumas de uretano no son completamente satisfactorias.

15 El empleo de compuestos de nitrógeno oxialcoholados, tales como triazinas oxialcoholadas, como reaccionante en la preparación de espumas de uretano, es una técnica satisfactoria para comunicar un alto contenido de nitrógeno, y, por tanto, un alto grado de resistencia a la llama a las espumas de uretano resultantes. Sin embargo, la preparación de estos compuestos es cara, debido a la necesidad de usar un disolvente inerte elegido, que se ha de separar completamente.

20 Un objeto primordial de la presente invención es superar las desventajas inherentes a las técnicas antes conocidas para preparar espumas de uretano, a partir de compuestos de nitrógeno oxialcoholados.

326942

20



5 Se ha descubierto ahora que, cuando se emplea una arildiamina oxialcoholada como disolvente, en la reacción de cianoguanidina con un nitrilo orgánico, se consigue una 2-organo-4,6-diaminotriazina, así como en la oxialcoholación de la resultante triazina. Estos objetos se alcanzan también cuando se emplea una arildiamina oxialcoholada como reaccionante para efectuar la reticulación durante la reacción de un poliéter adecuado con un isocianato orgánico, en presencia de un catalizador y un agente espumante, para producir una espuma de uretano.

10 Para efectuar las operaciones del procedimiento de la invención se puede emplear cualquier arildiamina capaz de actuar como agente de reticulación, en la preparación de espumas de uretano. Entre los ejemplos típicos de arildiaminas adecuadas se incluyen las aminas primarias mononucleares, tales como o-, m- y p-feniléndiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno, 2,6-diamino-p-xileno, 4,6-diamino-m-xileno, 2,4-diamino-m-xileno, 3,5-diamino-o-xileno, isohexil-p-feniléndiamina, 3,5-diaminotolueno, y similares; poliaminas polinucleares y de anillos condensados, tales como 1,4-naftiléndiamina, 1,5-naftiléndiamina, 1,8-naftiléndiamina, bencidina, tolidina, 4,4'-metiléndianilina, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiamina; 3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiamina, 4,4'-etiléndianilina, 4,4'-etiléndianilina, 1,4-antradiamina, 3,3'-bifenildiamina, 3,4-bifenildiamina, 9,10-diaminofenantreno, y 4,4'-diaminoazobenceno, mezclas de los mismos, y similares.

30 Para preparar la arildiamina oxialcoholada se puede emplear cualquier óxido de alcoholeno que contenga de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Se prefiere emplear óxido de etileno, óxido de propileno,

326942

20



u otros óxidos de alcoholeno adecuados, incluyendo, por ejemplo, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de N-hexilo, mezclas de los mismos, y similares.

5 Se emplea cualquier proporción de óxido de alcoholeno que produzca una arildiamina oxialcoholada que tenga un índice de hidroxilo comprendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 800.

10 La reacción de oxialcoholación es acelerada por el empleo de un catalizador básico, tal como los activadores usuales, de base orgánica o inorgánica. Se prefiere emplear como catalizador un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, o una amina terciaria, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, alcóxido sódico tal como metilato sódico, tributilamina, mezclas
15 de los mismos, y similares.

El catalizador se emplea generalmente en proporción equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso sobre el compuesto de diamina, pero se puede emplear cualquier proporción catalítica adecuada.

20 La reacción de oxialcoholación puede ser exotérmica al principio, y luego se ha de suministrar calor para mantener la reacción a la temperatura deseada. Se emplean temperaturas de reacción comprendidas entre aproximadamente 100 y aproximadamente 165°C, y preferiblemente
25 comprendidas entre aproximadamente 100 y aproximadamente 125°C. El tiempo de reacción es generalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, pero se pueden emplear periodos más cortos o más largos, según el tamaño de la
tanda.

30 Una vez completada la reacción de oxialcoholación, el catalizador básico se neutraliza con un ácido mineral, tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido

326942

20

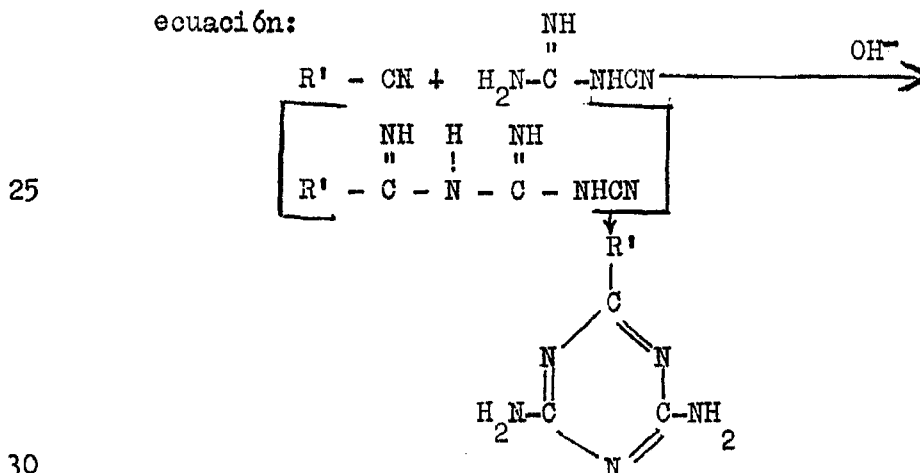


clorhídrico. Es preferible emplear para este fin ácido fosfórico, ya que el componente fósforo refuerza las propiedades de retardación de llama de la espuma de uretano resultante. Se necesita un exceso de ácido fosfórico, respecto
 5 al necesario para neutralizar el catalizador básico, con el fin de disminuir el pH de los compuestos amino oxialcoholados, hasta un intervalo de pH de 5,5 a 6,5.

Después de preparar de esta forma la arildiamina oxialcoholada, se puede emplear para preparar directamente
 10 una espuma de uretano, o se puede emplear primero como disolvente en la preparación de triazinas y triazinas oxialcoholadas, que luego se emplean para preparar una espuma de uretano. En ambos casos, la arildiamina oxialcoholada sirve como agente de reticulación en la preparación de la
 15 espuma de uretano.

En una realización de la invención, la arildiamina oxialcoholada se emplea primero como disolvente, durante la reacción de cianoguanidina con un nitrilo orgánico, para producir diaminotriazina.

20 Con más detalle, la reacción de cianoguanidina con el nitrilo orgánico está representada por la siguiente ecuación:



326942

20



donde R' se elige del grupo que consta de alcoholo que tie-
ne de 1 a aproximadamente 23 átomos de carbono, arilo que
tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de
carbono, alcoholeno que tiene de aproximadamente 6 a apro-
ximadamente 20 átomos de carbono, y compuestos heterocícli-
cos que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 áto-
mos de carbono. Son ejemplos típicos de nitrilos alcohol-
sustituídos adecuados, por ejemplo, el acetoniitrilo, tricloro-
roacetoniitrilo, propioniitrilo, n-butiro- e isobutironitri-
los, isovaleronitrilo, cenantonitrilo, pelargononitrilo,
capronitrilo, undecilonitrilo, lauroniitrilo, miristonitri-
lo, palmitoniitrilo, estearoniitrilo, behenoniitrilo, 2-etil-
hexanoniitrilo, 2-metilhexanoniitrilo, 3-isopropilhexanoni-
trilo, y similares. Son ejemplos típicos de nitrilos al-
quenil-sustituídos adecuados, por ejemplo, el undecileno-
nitrilo, oleoniitrilo, eruconiitrilo, y similares. Los ni-
trilos aril-sustituídos que se pueden emplear como reac-
cionantes en la preparación de las triazinas son, por
ejemplo, el bencenoniitrilo, p-tolunitrilo, y nitrilos aril-
alcohol-sustituídos tales como fenilacetoniitrilo, y simila-
res. Entre los nitrilos sustituídos con un radical hetero-
cíclico que se pueden emplear como reaccionantes se incluyen,
por ejemplo, la 2-cianopiridina, 2-cianofurano, y simila-
res. Si se desea, se pueden emplear mezclas de los diver-
sos nitrilos, y, además, todos los radicales antes men-
cionados pueden estar sustituídos con sustituyentes que
no interfieran, o con sustituyentes reactivos que no es-
torben a la reacción de la triazina, la posterior reacción
de oxialcoholación, o la posterior reacción de poliuretano.

La proporción de arildiamina oxialcoholada em-

20
326942



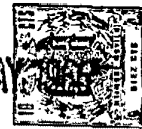
pleada como disolvente en esta reacción es generalmente de aproximadamente 0,5 partes a aproximadamente 10 partes, y preferiblemente de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 2 partes en peso por parte de cianoguanidina empleada como reaccionante. Sin embargo, se pueden emplear proporciones mayores o menores de la arildiamina oxialcoholada, si se desea.

La reacción entre cianoguanidina y nitrilo orgánico se efectúa en presencia de un catalizador básico tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, metóxido sódico, y similares. Se puede emplear cualquier proporción catalítica del catalizador que acelere la velocidad de reacción. Generalmente se emplea una proporción comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3 moles de catalizador básico por mol de nitrilo orgánico, pero si se desea se pueden emplear cantidades mayores o menores.

La temperatura y tiempo de la reacción de la cianoguanidina depende mucho de los reaccionantes concretamente empleados, del catalizador usado, y de las proporciones de ellos. Así, por ejemplo, la reacción entre benzonitrilo y cianoguanidina es extremadamente exotérmica, y la reacción es difícil de control a no ser que el benzonitrilo se añada a la cianoguanidina por etapas.

Se obtienen varias ventajas empleando como disolvente una arildiamina oxialcoholada. Por ejemplo, se pueden emplear menores temperaturas de reacción, obteniendo aún un tiempo de reacción razonablemente corto. Además, no se necesita presión durante la reacción, como sucede cuando se usa amoníaco líquido. Además, dado que la cianoguanidina y nitrilos son muy solubles en este disolvente, se pueden emplear mayores concentraciones de reaccionantes en la reacción, aumentando así notablemente el rendimiento

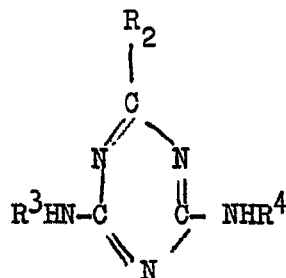
20 MAY



326942

de producto, por encima del obtenido con los disolventes usuales. Dado que la arildiamina oxialcoholada es ventajosa en la reacción de uretano, no hay necesidad de separar el disolvente cuando la triazina oxialcoholada se usa para preparar la espuma de uretano. Otra importante ventaja del procedimiento es que se puede producir un amplio intervalo de alcohol- y alquencilguanaminas. Además, la triazina resultante se puede seguir haciendo reaccionar con un óxido de alcoholeno, para efectuar su oxialcoholación, en la misma mezcla de reacción y en el mismo recipiente de reacción, si se desea.

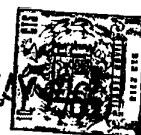
Según el procedimiento perfeccionado de la presente invención, se puede oxialcoholar cualquier compuesto de amino-1,3,5-triazina que contenga al menos dos grupos amino, ya sea preparado por el procedimiento aquí descrito, o de otra forma. Son ejemplos de tales compuestos las 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinas, incluyendo melamina y melaminas sustituidas, las 4,6-diamino-1,3,5-triazinas tales como guanaminas y formoguanamina, las 4,6-diamino-1,3,5-triazinas 2-sustituidas, y las guanaminas sustituidas, en general. Generalmente, las triazinas sustituidas con hidrocarburo que se pueden emplear tienen la siguiente fórmula estructural:



donde R^2 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcoholilo que tiene de 1 a aproximadamente 23 átomos de carbono, arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente

326942

26 MAY 1966



10 átomos de carbono, alcoholeno que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y radicales heterocíclicos que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y $-NR^5R^6$; R^3 y R^4 se eligen, independientemente cada uno de ellos, del grupo que consta de hidrógeno, alcoholo inferior y arilo; R^5 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcoholaril inferior y alqueno inferior; y R^6 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcoholo inferior y alqueno inferior.

10 Las R variables son tal como se han definido antes, con sustituyentes específicos que varían entre todo el intervalo antes relacionado. En todos los casos, el radical alcoholo inferior puede ser cualquier radical alcoholo que contenga de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo e isómeros de los mismos. El radical alqueno inferior puede ser en 15 todos los casos cualquier radical alqueno que contenga de 4 a 6 átomos de carbono inclusive, tal como butenilo, pentenilo, etc., e isómeros de los mismos. Entre los ejemplos de radicales arilo se incluyen el naftilo, antracilo y, preferiblemente, fenilo o clorofenilo. Además, todos los anteriores radicales pueden estar sustituidos con sustituyentes que 20 no interfieran, o con sustituyentes reactivos que no estorben a la reacción de oxialcoholación.

25 En toda la presente Memoria descriptiva, en el término óxido de alcoholeno se pretende incluir cualquier óxido de alcoholeno u óxido de alcoholeno que contenga sustituyentes que no interfieran, tal como óxidos de hidroxialcoholeno, por ejemplo glicidol, y óxidos de aralcoholeno, 30 por ejemplo óxido de estireno. Se prefieren los óxidos de

326942

20 MAY 1956



5 alcoholeno no sustituidos, especialmente los óxidos de alcoholeno inferior, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de n-hexilo, etc. También se pueden usar los óxidos de cicloalcoholeno, por ejemplo el óxido de ciclohexileno.

10 La reacción de oxialcoholación es acelerada empleando una temperatura elevada, es decir, de 75 a 175°C, y preferiblemente de 90 a 140°C, y usando un catalizador básico, tal como los activadores de base orgánica o inorgánica usuales. El catalizador es preferiblemente un hidróxi-
15 do o alcóxido de metal alcalino, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, metóxido sódico, y similares. La reacción es exotérmica inicialmente, y se emplean normalmente los medios usuales de enfriamiento para mantener la reacción a la temperatura deseada. El tiempo de reacción no es crítico, y variará según el grado de terminación deseado, la temperatura, y los reaccionantes.

20 La relación entre triazina y óxido de alcoholeno puede variar entre 1:2 y 1:125. Así, puede verse fácilmente que se pueden hacer productos oxialcoholados a la medida, para que tengan propiedades concretas, según los moles de óxido de alcoholeno empleados, es decir, en la reacción entre dicha triazina y el óxido de alcoholeno se pueden
25 usar de 2 a 125 moles de óxido de alcoholeno por mol de triazina. Naturalmente, las propiedades del compuesto resultante variarán según las características de los sustituyentes y el número de moles de óxido de alcoholeno empleado.

30 Las triazinas oxialcoholadas preparadas según el procedimiento de la presente invención, que son espe-

326942

20



5 cialmente deseables, son las di- y triamino-1,3,5-triazinas oxialcoholadas con un óxido de alcoholeno no sustituido, especialmente un óxido de alcoholeno inferior no sustituido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, etc., debido a la amplia y barata disponibilidad económica de estos óxidos de alcoholeno, y a las excelentes características físicas de los productos oxialcoholados resultantes.

10 El producto de reacción de triazina oxialcoholada se acidifica para neutralizar el catalizador básico. El ácido usado para la neutralización del catalizador puede ser, por ejemplo, fosfórico, fosfato monoamónico, sulfónico, clorhídrico, tricloroacético, sulfúrico, etc., pero se prefiere al ácido fosfórico.

15 La mezcla de arildiamina oxialcoholada y triazina oxialcoholada, producida por el procedimiento de la invención, no necesita ser separada en sus partes componentes antes de su reacción con un diisocianato orgánico, para formar espumas flexibles, rígidas o semirrígidas, sino que, en vez de ello, se puede emplear la totalidad de la mezcla en el procedimiento para preparar espumas de uretano.

20 En una realización preferida de la invención, se mezcla un compuesto polihidroxi orgánico con la mezcla de arildiamina oxialcoholada y triazina oxialcoholada, y la mezcla resultante se sigue oxialcoholando, para formar un poliéter a partir de alcohol polivalente orgánico. Para estefin se puede emplear cualquier compuesto hidroxi orgánico que contenga de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 grupos hidroxilo. Se prefiere emplear alcoholes polivalentes tales como glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita y tripentaeritrita. Entre otros alcoholes polivalentes que se pueden emplear convenientemente se incluyen la sorbita, anhidro-

25

30



enneaheptita, hexanotriol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pirogalol, mezclas de los mismos, y similares. Además, se puede emplear cualquier compuesto aminohidroxi que tenga una funcionalidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 8, tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, mezclas de las mismas, y similares.

Después, el compuesto hidroxil orgánico, componente de la mezcla, es oxialcoholado según la técnica de oxialcoholación antes descrita. El resultante compuesto hidroxil orgánico oxialcoholado, componente de la mezcla, reduce sustancialmente la viscosidad de los componentes arildiamina oxialcoholada y triazina oxialcoholada, produciendo así un poliol oxialcoholado reaccionante que se manipula fácilmente, en los aparatos usuales empleados para preparar espumas de uretano.

Los procedimientos usuales de formación de espuma, en los que se hace reaccionar un poliol con un isocianato orgánico, en presencia de un agente de formación de espuma, un catalizador y un agente de reticulación, son notablemente perfeccionados cuando se emplea una arildiamina oxialcoholada, tal como toluéndiamina oxialcoholada, como agente de reticulación. Este nuevo perfeccionamiento permite un control mejor de la velocidad de formación de espuma, perfecciona la rigidez de las espumas así preparadas, y refuerza mucho la resistencia a la llama de la espuma de uretano resultante.

Se puede emplear cualquier poliol capaz de reaccionar con un isocianato orgánico, para producir un poliuretano. Son ejemplos de polioles útiles de cadena ramificada, que contienen una pluralidad de grupos terminales

326942



hidroxilo funcionales, los productos de reacción de glicerina, trimetililpropano, pentaeritrita, 1,2,6-hexanotriol, floroglucina, trimetilolbenceno, copolímero de estireno-alcohol vinílico, sacarosa, sorbita, y materiales polivalentes similares, que se han hecho reaccionar con glicoles y similares, tales como propilénglicol, butilénglicol, mezclas de etilén- y propilénglicol, y similares, en presencia de catalizadores, con separación de agua. También se pueden hacer reaccionar con óxidos de alcoholeno tales como óxido de propileno, óxido de butileno, mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno, y similares. Se pueden usar mezclas de los monómeros que forman los poliéter polioles, así como mezclas de los propios poliéter polioles de cadena ramificada.

Otros polioles adecuados se indica en la patente EE.UU. Nº 3.072.582, concedida a Charles Bedell Frost el 8 de Enero de 1963. Otro poliol adecuado es el poliol oxialcoholado obtenido por oxialcoholación de ácido fosfórico concentrado, en presencia de un poliol y un catalizador adecuado. Tal poliol refuerza también la resistencia a la llama de la espuma de uretano resultante, debido a la incorporación de una proporción relativamente grande de átomos de fósforo en la estructura de la espuma.

Un compuesto de poliol particularmente adecuado, útil en la preparación de espumas de poliuretano según el procedimiento de la invención, es la antes indicada mezcla de arildiamina oxialcoholada, triazina oxialcoholada, y compuesto hidroxil orgánico oxialcoholado. Una parte, o toda la arildiamina oxialcoholada, sirve como agente de reticulación en la espuma resultante. El empleo de tal mezcla como poliéter es especialmente eficaz para producir una espuma de uretano que tiene propiedades superiores de re-

326942



sistencia a la llama. Este resultado es debido primordialmente a la proporción relativamente grande de átomos de nitrógeno que se combinan químicamente en la espuma de uretano.

5 El poliol reaccionante, ya sea una composición única o una mezcla de composiciones polihidroxiladas, cuando se usa en la preparación de espumas rígidas de poliuretano debe tener preferiblemente un índice de hidroxilo comprendido entre aproximadamente 300 y aproximadamente 800.

10 En la preparación de espumas semirígidas de poliuretano, el índice de hidroxilo del poliol reaccionante debe estar comprendido entre aproximadamente 100 y aproximadamente 300. En la preparación de espumas flexibles de poliuretano, el índice de hidroxilo del poliolreaccionante debe estar

15 comprendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 100.

En la preparación de las espumas de poliuretano se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico, incluyendo diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos. Se prefieren los diisocianatos orgánicos, debido a su disponibilidad comercial, especialmente las mezclas de isómeros

20 de toliléndiisocianato, de las que se dispone fácilmente en el comercio, tal como la mezcla 4:1 de los isómeros 2,4- y 2,6-. Entre los ejemplos típicos de isocianatos se incluyen aunque sin limitarse a ellos, los siguientes: metilén-bis-

25 (4-fenilisocianato), 3,3'-bitolilén-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifeniléndiisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, hexametiléndiisocianato, 1,4-feniléndiisocianato, polimetilénpoliisocianato, mezclas de ellos, y similares. La cantidad de isocianato empleado en la preparación de

30 las espumas de poliuretano debe ser la suficiente para pro-

326942

20 M



porcionar al menos 0,7 moles de grupos NCO por mol de grupos hidroxilo presentes en el poliol, y en cualquier otro reaccionante o aditivo usado para preparar la espuma. Se puede trabajar con una proporción de isocianato mayor de aproximadamente 1,25 grupos NCO por grupo hidroxilo, pero el uso de estas grandes proporciones es generalmente indeseable, debido al gran coste de los compuestos de isocianato. Por tanto, es preferible emplear una proporción de isocianato que proporcione de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,15 moles de grupos NCO por mol de grupos hidroxilo presentes.

En la preparación de espumas de uretano según el procedimiento de la invención, se puede emplear tanto el llamado "metodo de un solo paso" como la "técnica del semi-prepolímero" ("técnica del cuasiprepolímero").

Las espumas de poliuretano se preparan en presencia de un agente espumante, un catalizador de la reacción y un agente de reticulación. El agente espumante empleado puede ser cualquiera de los conocidos como útiles para este fin, tal como agua, los hidrocarburos halogenados, y mezclas de ellos, Entre los hidrocarburos halogenados típicos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, el monofluorotriclorometano, difluorodichlorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, mezclas de ellos, y similares. La cantidad de agente de hinchamiento empleada puede variar en un intervalo amplio. Sin embargo, en general, los hidrocarburos halogenados se emplean en cantidad de 1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso del poliol, y el agua se emplea generalmente en cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de poliol.

326942

20 MAY 1968



Las espumas de poliuretano se preparan en presen-
cia de una cantidad catalítica de un catalizador de la
reacción. El catalizador empleado puede ser cualquiera de
los catalizadores conocidos como útiles para este fin, inclu-
yendo aminas terciarias y sales metálicas. Entre las aminas
5 terciarias típicas se incluyen, aunque sin limitarse a ellas,
la N-metilmorfolina, N-hidroxiethylmorfolina, trietiléndiamina,
trietilamina, trimetilamina, y mezclas de ellas. Entre las
sales metálicas típicas se incluyen, por ejemplo, las sales
10 de antimonio, estaño y hierro, por ejemplo el dilaurato
de dibul-estaño, octoato estannoso, etc., y mezclas de los
mismos. En términos generales, el catalizador se emplea en
cantidad de 0,1 a 2,0% en peso, basado en el polioliol, pero
se puede emplear cualquier proporción catalítica capaz de
15 acelerar la reacción.

La proporción de arildiamina oxialcoholada aña-
dida como agente de reticulación a los reaccionantes, varia
rá con el grado de rigidez deseado para la espuma de ure-
tano resultante. En general, la proporción de arildiamina
20 oxialcoholada añadida a los reaccionantes, como agente de
reticulación es equivalente a de aproximadamente 2 a apro-
ximadamente 50%, y preferiblemente a de aproximadamente 10
a aproximadamente 35% en peso sobre el poliéster. El empleo
de una arildiamina oxialcoholada como agente de reticulación,
25 de esta forma, reduce significativamente el coste de pre-
paración de las espumas de uretano, ya que es sustancialmente
menos cara que los agentes de reticulación usuales. Además,
dado que no es tan básica como los agentes de reticulación
tipo alcoholamina, hay mejor control de la operación de
30 formación de espuma durante el tratamiento. Además, se pue-
de preparar una espuma más rígida empleando como agente de
reticulación la arildiamina oxialcoholada, en comparación

326942



con la que se puede obtener con los agentes de reticulación usuales.

5 Las espumas de poliuretano de la presente invención se pueden preparar directamente por reacción entre el poliéter y el poliisocianato orgánico, en presencia de un agente espumante, agente de reticulación y catalizador de la reacción. Opcionalmente, se pueden emplear diversos aditivos en la preparación de las espumas de poliuretano, para conseguir propiedades concretas. Entre los ejemplos de tales aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, com-
10 puestos monohidroxí, compuestos polihidroxí, etc.

15 En la preparación de los compuestos de poliuretano de la presente invención, se prefiere emplear pequeñas cantidades de un tensoactivo, para perfeccionar la estructura de celdas de la espuma de poliuretano. Son típicos entre tales tensoactivos los aceites de silicona, y los jabones. En general, se emplean hasta 2 partes en peso del tensoactivo por 100 partes de poliéter.

20 Se pueden emplear otros diversos aditivos que sirven para proporcionar diferentes propiedades; por ejemplo se pueden añadir cargas tales como arcilla, sulfato cálcico o fosfato amónico, para reducir el coste y perfeccionar las propiedades físicas. Se pueden añadir ingredientes
25 tales como colorantes para obtener color, y se puede añadir fibra de vidrio, amianto, o fibras sintéticas, para obtener resistencia. Además, se pueden añadir plastificantes, desodorantes y antioxidantes.

30 El procedimiento de la presente invención será más fácilmente evidente por consideración de los siguien-

326942

20



tes ejemplos ilustrativos. Todas las partes y tantos por ciento son en peso, salvo que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

5

Toliléndiamina copropoxilada con benzoguanamina y pentaeritrita, para espuma rígida.

10

Una mezcla de 122 g. (1,0 ml) de toliléndiamina (mezcla de isómeros 2,4- y 2,6-, en relación de aproximadamente 4:1) y 1,0 g. de metilato sódico seco, se agitó y calentó a 150°C, y se hizo reaccionar con 239 g. de óxido de propileno. El líquido marrón se dejó enfriar a 100°C, y se añadieron 100,8 g. (1,2 moles) de dicitándiamida, más 6,6 g (0,1 moles) de hidróxido potásico al 85%. Después de agitar la suspensión durante 15 min, se añadieron 103 g. (1,0 ml) de benzonitrilo, dando una suspensión menos espesa. La reacción, en la que se formó benzoguanamina, se hizo lentamente exotérmica, y la temperatura se elevó a un máximo de 140°C. Se formó una suspensión muy espesa de benzoguanamina. Cuando cesó la reacción exotérmica, la mezcla se calentó a 150°C durante media hora, se dejó enfriar, y reposar a temperatura ambiente durante la noche.

15

20

25

30

Se continuó la propoxilación a 125°C, y después de haber reaccionado un total de aproximadamente 839 g. de óxido, se añadieron a la solución caliente 136 g. (1,0 ml) de pentaeritrita. Luego se completó la propoxilación. Se empleó un total de 1253 g. de óxido de propileno. Cuando la temperatura descendió a 100°C, se añadieron 69 g. de ácido fosfórico al 85%, dando un pH igual a 6. Para elevar el pH se añadieron 20 g. de solución concentrada

326942 20 M



de amoniaco. Después de añadir 75 g. de arcilla Attapulugus, la mezcla agitada seconcentró bajo presión reducida, para separar el agua. La temperatura final de la separación fué de 150°C a de 1 a 2 mm. El jarabe filtrado dió el siguiente análisis:

5	Indice de hidroxilo	369,7
	Indice de ácido	0,2
	pH aparente (10:6 isopropanol: agua)	9,1
10	% de agua	0,06: 0,06

EJEMPLO 2

Toliléndiamina copropoxilada con acetoguanamina y pentaeritrita, para espuma rígida.

15 Una mezcla agitada de 122 g. (1,0 mol) de toliléndiamina y 1 g. de metilato sódico seco, se calentó a de 150 a 160°C, y se propoxiló con 309 g. de óxido de propileno. Se formó un jarabe rojizo.

20 Después de enfriar se añadieron 100,8 g. (1,2 moles) de dicianídiamida y 6,6 g. (0,10 moles) de hidróxido potásico al 85%, y la mezcla se agitó a 95°C durante media hora, para disolvente el álcali. Al cabo de 5 min. se añadieron 45,1 g. (1,10 moles) de acetonitrilo, dando una suspensión menos espesa. La temperatura se elevó lentamente
25 a 106°C, y luego descendió. Se volvió a aplicar calor, y el reflujo del nitrilo tuvo lugar a 115°C. A medida que desapareció el reflujo se elevó gradualmente la temperatura. No hubo reflujo después de un tiempo total de 13/4 horas. Estaba presente una suspensión espesa de acetoguanamina.
30 La propoxilación se efectuó a 150°C. La reacción con 474 g. del óxido dió una solución marrón, ligeramente turbia.

326942



EJEMPLO 4

Toliléndiamina propoxilada, para espuma rígida

5 Empleado un método similar al del ejemplo 3, se propoxilaron 488 g. (4,0 moles) de toliléndiamina, con 4,0 g. de metilato sódico, con un total de 2008 g. de óxido de propileno.

10 Se añadieron al poliol 10 g. de ácido fosfórico al 85% y 100 g. de arcilla Attapulgas, y separó el agua, bajo vacío. Las condiciones finales fueron 140°C y menos de 1,0 mm.

El poliol filtrado dió el siguiente análisis:

Indice de hidroxilo	361; 359
Indice de ácido	0,83
Acido en la piridina	2,35
pH aparente (10:6 isopropanol: agua)	6,75

Ejemplo 5

Toliléndiamina propoxilada, para agente de reticulación para espuma rígida.

20 Usando el método del Ejemplo 3, se propoxilaron 366 g. (3,0 moles) de toliléndiamina, con 3,0 g. de metilato sódico seco como catalizador, con 704 g. de óxido de propileno.

25 El poliol se trató con 7,0 g. de ácido fosfórico al 85% y 30 g. de arcilla Attapulgas. Después de separar a 150°C y menos de 1,0 mm. el material viscoso se dejó enfriar se diluyo con 500 ml. de acetona, para reducir la viscosidad, y se filtró.

30 La acetona se separó del filtrado bajo presión reducida. El poliol dió el siguiente análisis:

326942²

Índice de hidroxilo	575; 576
Índice de ácido	0,284
Acido en la piridina	1,2
pH aparente (10:6 isopropanol: agua)	9,9

5

EJEMPLO 6

Se preparó un poliol propoxilando una mezcla de almidón de patata y ácido fosfórico, para producir un poliol que tenía un índice de hidroxilo igual a 485. La mezcla, antes de la propoxilación, era una mezcla de ácido fosfórico al 105%, ácido fosfórico al 85% y almidón, en relación de 5 moles de P, como ácido al 105%, por 1 mol de P como ácido al 85%, por 1 peso de la unidad de glucosa del almidón (162 g). Se mezclaron 90 partes en peso de este poliol con 10 partes en peso de una toluéndiamina propoxilada, preparada por un procedimiento similar al del ejemplo 5, que tenía un índice de hidroxilo igual a 620. Estos componentes se mezclaron con componentes adicionales, en las proporciones indicadas en la siguiente tabla, produciendo una espuma de poliuretano.

20

<u>Componente</u>	<u>Proporción</u>
Poliol (índice de OH, 485)	90
Toluéndiamina propoxilada (índice de OH, 620)	10
Dimetiletanolamina	2,0 ⁰
Trietiléndiamina	0,2
Tensoactivo de silicona bloqueado	2
Triclorofluorometano	37
Polifenildimetiléntrisisocianato ‡	125

‡ Vendido comercialmente con el nombre registrado "PAPI", por Carwin Chemical Company.

30

326942²⁰



Las propiedades de la espuma resultante se indican en la siguiente tabla, como Ejemplo 6.

5 Para fines de comparación, se repitió el método, con la excepción de que la toluéndiamina propoxilada de este ejemplo se reemplazó por un agente usual de reticulación, etanodamina propoxilada. Las propiedades de la espuma resultante se indican a continuación, en la tabla siguiente, como Ensayo A.

10 Para fines de mayor comparación, se repitió el método de preparación de la espuma de poliuretano, con la excepción de que no se empleó agente de reticulación. Las propiedades de la espuma resultante se indican en la siguiente tabla, como Ensayo B.

	<u>Propiedad</u>	<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>
15	Peso específico del núcleo, kg/m ³	2,75	26,0	30,8
	Envejecimiento en húmedo a 70°C, humedad relativa del 100%, % de cambio de volumen al cabo de 7 días.	0	1	18
20	Envejecimiento en húmedo a -29°C; % de cambio de volumen al cabo de 7 días	0,5	0	1
	Factor K	0,143	0,157	0,135

25 El análisis de los anteriores resultados indicó que la toluéndiaminas propoxilada comunica a la espuma propiedades perfeccionadas. Es tan eficaz como un agente usual de reticulación, para perfeccionar las propiedades de envejecimiento en húmedo, y es superior a los agentes usuales de reticulación respecto al perfeccionamiento del factor K.

EJEMPLO 7

30 Se preparó un polirol propoxilado una mezcla de metilglucósido y glicerina, en presencia de una proporción catalítica de hidróxido potásico. La relación molar de los

326942



reaccionantes fué 4:1:27,25, de metilglucósido: glicerina: óxido de propileno, y el polirol resultante tenía un índice de hidroxilo aproximadamente igual a 435.

5 Se preparó toluéndiamina propoxilada, por un procedimiento similar al ejemplo 5, y la toluéndiamina propoxilada resultante tenía un índice de hidroxilo igual a 642.

Estos componentes se mezclaron con componentes adicionales, en las proporciones indicadas en la tabla siguiente, produciendo una espuma de poliuretano.

10	<u>Componentes</u>	<u>Proporción</u>
	Polirol (índice de OH, 435)	120
	Toluéndiamina propoxilada (índice de OH, 642)	180
	Tensoactivo desilicona bloqueado	6,0
15	Triclorofluorometano	108
	Tetrametilbutanodiamina	6,0
	"PAPI"	423

Las propiedades de la espuma resultante se indican en la tabla siguiente, como ejemplo 7.

20 Para fines de comparación, se repitió el método, con la excepción de que se emplearon 300 partes de polirol para preparar una espuma, y no se empleó toluéndiamina propoxilada. Las propiedades de la espuma resultante se indican a continuación, en la siguiente tabla, como Ensayo

25 C.

326942



	<u>Propiedad</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ensayo C</u>
	Peso específico de la espuma, kg/m ³	32,4	34,0
	Resistencia a la compresión, kg/cm ² :		
	a. En paralelo	3,50	2,33
	b. En perpendicular	1,22	1,18
5	Factor K:		
	a. I	0,127	0,132
	b. A	0,174	0,180
	Transmisión de vapor de humedad, permeabilidad por cm:		
	a. En paralelo	1,41	2,83
	b. En perpendicular	0,55	0,83
10	% de cambio de volumen tras 7 días de envejecimiento:		
	a. a 70°C y humedad relativa del 100%	5,7	8,1
	b. a 70°C, en seco	1,4	2,5
	c. a -29°C	-0,7	0,5

La comparación de estos resultados muestra que el empleo de un peso equivalente de toluéndiamina propoxilada, como polioliol, perfecciona la resistencia a la compresión, el factor K, la transmisión de vapor de humedad, y las propiedades de envejecimiento de las espumas resultantes.

EJEMPLO 8

20 Siguiendo un método similar al del Ejemplo 5, se preparó una toluéndiamina propoxilada que tenía un índice de hidroxilo igual a 563. Este material se empleó para preparar una espuma de uretano, según un método similar al del ejemplo 7, con la excepción de que no se empleó polioliol. La espuma resultante tenía las siguientes propiedades:

	<u>Propiedad</u>	<u>Ejemplo 8</u>
25	Peso específico, kg/m ³	32,4
	Resistencia a la compresión, kg/cm ²	2,8
	Porosidad, %	91
	Factor K	0,128
30	% de cambio de volumen tras envejecimiento de 7 días a 70°C y humedad relativa del 100%	4,0

326942



La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América con fecha 21 de Ma-
yo de 1.965, bajo el nº 457.810, se acoge a los benefi-
cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

5

N O T A

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

10

1.- Procedimiento para preparar espumas de ure-
tano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgáni-
co, un agente espumante, un catalizador, y un agente de
reticulación, caracterizado por el perfeccionamiento de
emplear como dicho agente de reticulación una arildiami-
na oxialcoholada.

15

2.- Procedimiento para preparar espumas de ure-
tano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgáni-
co, un agente espumante, un catalizador, y un agente de
reticulación, caracterizado por el perfeccionamiento de
emplear como dicho agente de reticulación toluéndiamina
oxialcoholada.

20

3.- Procedimiento según el punto 2, caracteri-
zado por el hecho de que dicho agente de reticulación es
toluéndiamina propoxilada.

25

4.- Procedimiento para preparar espumas de ure-
tano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgáni-
co, un agente espumante, un catalizador, y un agente de
reticulación, caracterizado por el perfeccionamiento de emplear

326942^{28 FEB}



como dicho poliéter una mezcla de triazina oxialcoholada y pentaeritrita oxialcoholada, y emplear toluéndiamina oxialcoholada como dicho agente de reticulación.

5

5.- Procedimiento según el punto 4, caracterizado por el hecho de que dicho agente de reticulación es toluéndiamina propoxilada.

10

6.- Procedimiento para preparar espumas de uretano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgánico, un agente espumante, un catalizador, y un agente de reticulación, caracterizado por el perfeccionamiento de emplear como dicho poliéter una mezcla de metilglucósico oxialcoholado y glicerina oxialcoholada, y emplear como dicho agente de reticulación toluéndiamina oxialcoholada.

15

7.- Procedimiento según el punto 6, caracterizado por el hecho de que dicho agente de reticulación es toluéndiamina propoxilada.

20

8.- Procedimiento para preparar espumas de uretano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgánico, un agente espumante, un catalizador, y un agente de reticulación, caracterizado por el perfeccionamiento de emplear como dicho poliéter una mezcla oxialcoholada de almidón y ácido fosfórico, y porque dicho agente de reticulación es toluéndiamina oxialcoholada.

25

9.- Procedimiento según el punto 8, caracterizado por el hecho de que el agente de reticulación es toluéndiamina propoxilada.

30

10.- Procedimiento para preparar espumas de uretano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgánico, un agente espumante, un catalizador, y un agente de reticulación, caracterizado por el perfeccionamiento del hecho

326942

28 FEB.



de emplear arildiamina oxialcoholada como dicho poliéter y como dicho agente de reticulación.

11.- Procedimiento según el punto 10, caracterizado por el hecho de que dicha arildiamina oxialcoholada es toluéndiamina oxialcoholada.

12.- Procedimiento según el punto 10, caracterizado por el hecho de que dicha arildiamina oxialcoholada es toluéndiamina propoxilada.

13.- Procedimiento para preparar espumas de uretano, por reacción de un poliéter, un isocianato orgánico, un agente espumante, un catalizador y un agente de reticulación.

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

La presente memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 FEB. 1967

Madrid.

P. A. Alberto de Izaburu
Por Poder.