

P.- 32.291

C-10.149-S



328045

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 17 de Junio de 1.966, con el número 328.045

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteameri
cana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE POLIOLES MIX-
TOS Y POLIURETANOS"

=====

Este invento se refiere a polioles mixtos,
nuevos y mejorados, y a los poliuretanos producidos a par
tir de los mismos.

Son conocidos muchos compuestos de adición de
5 óxido de alcoholeno y glicerina, por ejemplo los compues-
tos de adición de glicerina denominados heterogéneos, en
bloque, o terminados, producidos por la reacción de glice

328045



cerina con un óxido de alcoholeno por procedimientos conocidos. Estos compuestos de adición han sido utilizados para fabricar espuma de poliuretano pero no han sido completamente satisfactorios por alguna razón u otra.

5

Las nuevas composiciones de polioliol de este invento son aquellas composiciones producidas por la reacción de una mezcla de un polialcoholen-glicol de bajo peso molecular y un trihidroxialcoholeno glicérico con una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Es-

10

estas composiciones de polioliol son útiles para producir espuma de poliuretano y son la aproximación mayor a un polioliol "universal" aun no descubierto. Las características de tratamiento inesperadas de estas composiciones de polioliol son excelentes para todos los tipos de espumas producidas por los solicitantes. La facilidad de formar espuma con diversas formulaciones y concentraciones de catalizador y agente de expansión era poco clara e inesperada, y ha sido posible producir todas las clases de espuma incluyendo la espuma super blanda y la cargada. Los estabilizadores, antioxidantes, colorantes, etc. convencionales pueden ser utilizados en las composiciones de polioliol de este invento.

15
20

25

Tal como se ha indicado anteriormente, las nuevas composiciones de polioliol son los productos de reacción de dos mezclas. La primera mezcla consiste en el iniciador o material de partida que contiene aproximadamente 3 a 15% en peso, preferiblemente de aproximadamente 8 a 10% en peso, de un polialcoholen glicol de bajo peso molecular y entre 97 y 85% en peso, preferiblemente de aproximadamente 92 a 90% en peso, de un trihidroxialcoholeno glicérico. Generalmente, la concentración del glicol en

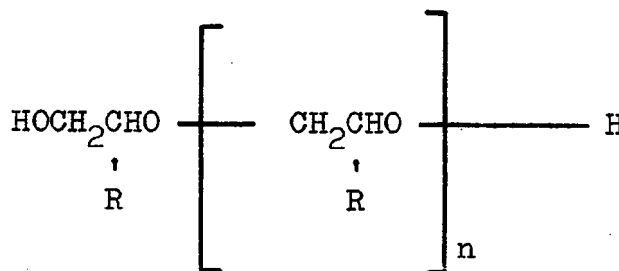
30

328045



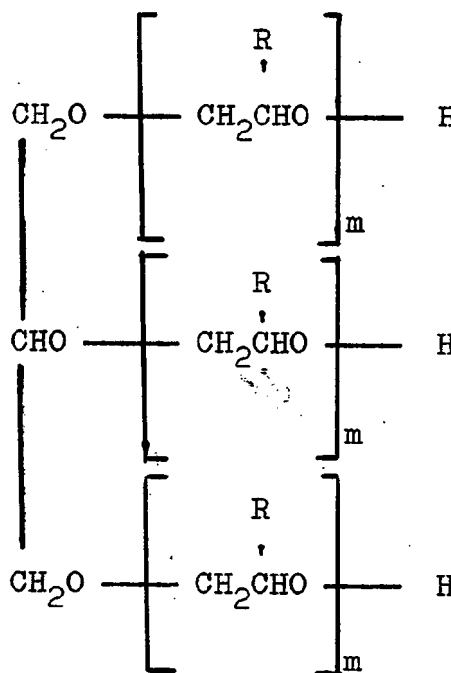
esta mezcla es preferiblemente inversamente proporcional a su peso molecular; es decir, una concentración inferior del glicol en la mezcla iniciadora es preferida según aumenta su peso molecular.

5. Los polialcohlen glicoles de bajo peso molecular están representados por la fórmula:



en la que R es hidrógeno o metilo y n es un número entero tal que el peso molecular del glicol es desde 106 hasta aproximadamente 370. Estos compuestos son conocidos.

Los trihidroxialcohlenoxi glicéridos están representados por la fórmula:



328045



en que m tiene un valor medio entre 1 y 2 y todas las unidades (CH_2CHO) en la molécula son idénticas.

R

5 La segunda mezcla utilizada para producir los nuevos polioles, es una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. El contenido en óxido de etileno de esta segunda mezcla está entre aproximadamente 5 y aproximadamente 14% en peso.

10 La reacción de las dos mezclas se lleva a cabo en presencia de un catalizador de condensación apropiado, por ejemplo un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La reacción puede ser continua o discontinua. La mezcla iniciadora es cargada en el recipiente de reacción y se le añade catalizador. Después la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno es añadida gradualmente a la mezcla de partida con buena agitación. La temperatura de la reacción es mantenida entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 145°C o superior, preferiblemente entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 125°C; y la presión es desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 21 kg/cm² o superior, preferiblemente desde aproximadamente 0,7 kg/cm² a aproximadamente 7 kg/cm². Después que se ha
15
20
25
30 añadido toda la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, se continúa la reacción hasta que esté sustancialmente completa. La nueva composición de polirol de este invento es recuperada por procedimientos convencionales y generalmente contiene entre aproximadamente 5 y aproximadamente 14% en peso, preferiblemente de 9 a 14% en peso, de grupos etileno-oxi. No son deseables composiciones que

328045

20 SEP 1954



contienen por encima de aproximadamente 16% en peso de unidades etileno-oxi ya que las espumas de poliuretano producidas con ellas presentan graves problemas de envejecimiento en húmedo.

5

Las composiciones de poliol mixto de este invento tienen índices o números de hidroxilo medios entre aproximadamente 40 o menos y aproximadamente 60 o más, preferiblemente entre aproximadamente 45 y aproximadamente 57. El peso molecular medio de dichas composiciones, basado sobre el triol, varía entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 5.000 y es preferiblemente de aproximadamente 3.500. Estas composiciones son una mezcla heterogénea de los productos de reacción obtenidos de la reacción de las dos mezclas y su composición exacta es difícil de establecer; sin embargo, un técnico en la materia no tiene dificultad en comprender la composición química de estos productos.

10

15

Las composiciones de poliol reaccionan con poliisocianatos orgánicos para producir poliuretanos. Los poliuretanos son producidos por procedimientos convencionales utilizando catalizadores conocidos.

20

25

Los productos de poliuretano producidos por este invento pueden ser utilizados en forma de revestimientos superficiales, elastómeros o productos espumados rígidos, semi-rígidos o flexibles, o similares. Cuando se preparan revestimientos superficiales, se emplea usualmente la técnica de "cuasi-prepolímero" o la técnica de prepolímero, para preparar el producto de poliuretano. Cuando se preparan elastómeros, se prefiere la técnica de "cuasi-prepolímero" y cuando se preparan productos espumados se pue

30



328045

de emplear la técnica de una sola etapa o la técnica de "cuasi-prepolímero". Cada una de estas técnicas es conocida en la técnica.

5 El espumado se puede lograr empleando una pequeña cantidad de agua en la mezcla de reacción (por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a 5% en peso de agua, basado sobre el peso total de la mezcla de reacción), o por la utilización de agentes de expansión que son vaporizados por el calor desprendido por la reacción del hidrógeno

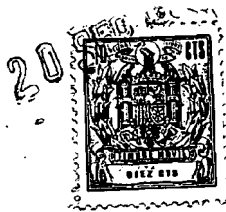
10 reactivo y el isocianato, o por una combinación de dos métodos. Todos estos métodos son conocidos en la técnica.

15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95

Los agentes de expansión preferidos son determinados hidrocarburos alifáticos sustituidos por halógeno que tienen puntos de ebullición entre aproximadamente -40°C y +70°C, y que se vaporizan a la temperatura de la masa de esponjado, o por debajo de ella. Los agentes de expansión incluyen, por ejemplo, tricloro-monofluoro-metano, dicloro-difluoro-metano, dicloro-monofluoro-metano, dicloro-metano, tricloro-metano, bromo-trifluoro-metano, cloro-difluoro-metano, clorometano, 1,1-dicloro-1-fluoro-etano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloro etano, cloro-pentafluoro etano, 1-cloro-1-fluoro etano, 1-cloro-2-fluoro etano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoro etano, 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoro etano, 2-cloro-1,1,1,2,3,3,4,4,4-nonafluoro butano, he

25 xafluoro ciclobuteno y octafluoro ciclobutano. Otros agentes de expansión útiles incluyen hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como butano, pentano, hexano, ciclohexano y similares. Muchos otros compuestos fácilmente volatilizadas por el calor desprendido por la reacción del hidrógeno reactivo y el isocianato pueden ser emplea-

328045



dos también según es conocido en la técnica, incluyendo acetona y similares. Una nueva clase de agentes de expansión incluye los compuestos térmicamente inestables que liberan gases al calentar, tales como N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, bicarbonato de amonio y similares.

La cantidad de agente de expansión utilizado variará con la densidad deseada del producto espumado. En general, se puede establecer que por cada 100 g de mezcla de reacción que contiene una proporción media de isocianato/hidrógeno reactivo de aproximadamente 1:1, se utilizan de aproximadamente 0,005 a 0,3 moles de gas para proporcionar densidades que oscilan entre 480 g/litro y 16 g/litro, respectivamente.

Se pueden emplear en la mezcla de reacción catalizadores para acelerar la reacción del isocianato y el hidrógeno reactivo. Dichos catalizadores incluyen una amplia variedad de compuestos y de forma ilustrativa de ellos se pueden mencionar, por ejemplo:

(a) Aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, trietanolamina, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, y similares;

(b) Fosfinas terciarias tales como trialcohol fosfinas, dialcoholbencil fosfinas y similares;

(c) Bases fuertes tales como los hidróxidos, alcoxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos;

(d) Sales de metal ácidas de ácidos fuertes tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro es



328045

tannoso, tricloruro de antimonio, nitrato y cloruro de bismuto y similares;

5 (e) Quelatos de diversos metales tales como los que se pueden obtener a partir de acetyl-acetona, benzoyl-acetona, trifluoroacetyl-acetona, acetoacetato de etilo, salicilaldehido, ciclopentanona-2-carboxilato, acetylacetonaimina, bis-acetylacetonaalcoholendiiminas, salicilaldehidoimina y similares, con diversos metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, 10 Mn, Fe, Co, Ni o iones tales como $Mo O_2^{++}$, UO_2^{++} y similares;

15 (f) Alcoholes y fenolatos de diversos metales tales como $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$, $Sn(OR)_2$, $Al(OR)_3$ y similares, en que R es alcoholo o arilo y los productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialcoholamino)alcanoles, tales como los quelatos de titanio bien conocidos, obtenidos por dichos procedimientos o por procedimientos equivalentes;

20 (g) Sales de ácidos orgánicos con una variedad de metales tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni y Cu, incluyendo por ejemplo, acetato de sodio, laurato de potasio, hexanoato de calcio, acetato estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, octoato de plomo, secantes metálicos tales como naftenato de manganeso y de cobalto, y similares;

25 (h) Derivados organometálicos de estaño tetravalente, de As, Sb y Bi trivalentes y pentavalentes, y metal carbonilos de hierro y cobalto. Tal como es evidente para los técnicos en la materia, se pueden utilizar también muchos otros catalizadores y disolventes que tienen 30

328045



un efecto catalítico.

Entre los compuestos de organoestaño que merecen una mención particular están las sales de dialcohol estaño de ácidos carboxílicos, por ejemplo diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dilauril estaño, maleato de dibutil estaño, diacetato de dioctil estaño, bis(4-metilaminobenzoato) de dibutil estaño, bis(6-metilaminocaproato) de dibutil estaño y similares. Similarmente, se pueden utilizar hidróxido de trialcohol estaño, óxido de dialcohol estaño, dialcóxido de dialcohol estaño, o dicloruro de dialcohol estaño. Ejemplos de estos compuestos incluyen hidróxido de trimetil estaño, hidróxido de tributil estaño, hidróxido de triocetil estaño, óxido de dibutil estaño, óxido de dioctil estaño, óxido de dilauril estaño, bis(isopropóxido) de dibutil estaño, bis(2-dimetilaminopentilato) de dibutil estaño, dicloruro de dibutil estaño, dicloruro de dioctil estaño y similares;

Las aminas terciarias pueden ser utilizadas como catalizadores primarios para acelerar la reacción de hidrógeno reactivo y de isocianato, o como catalizadores secundarios en combinación con uno o más de los catalizadores metálicos antes indicados. Se pueden emplear también catalizadores metálicos o combinaciones de catalizadores metálicos como agentes aceleradores, sin la utilización de aminas. Los catalizadores se emplean en pequeñas cantidades, por ejemplo entre aproximadamente 0,001% y aproximadamente 5%, basado sobre el peso de la mezcla de reacción.

Entra también dentro del alcance del invento

328045

20



emplear pequeñas cantidades, por ejemplo aproximadamente 0,001% a 5,0% en peso, basado sobre la mezcla de reacción total, de un agente emulsificador tal como un copolímero en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno que tiene entre aproximadamente 10 y 80% en peso de polímero de siloxano y entre 90 y 20% en peso de polímero de óxido de alcoholeno, tal como los copolímeros en bloque descritos en las patentes USA 2.834.748 y 2.917.480. Otra clase útil de emulsificadores la constituyen los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno "no hidrolizables". Esta clase de compuestos difiere de los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno antes mencionados en el hecho de que el resto de polisiloxano está unido al resto de polioxialcoholeno por enlaces directos de carbono-silicio, en vez de por enlaces carbono-oxígeno-silicio. Estos copolímeros contienen generalmente de 5 a 95% en peso, y preferiblemente de 5 a 50% en peso, de polímero de polisiloxano, siendo el resto polímero de polioxialcoholeno. Los copolímeros pueden ser preparados, por ejemplo, calentando una mezcla de (a) un polímero de polisiloxano que contiene un grupo hidrocarbonado monovalente, sustituido con halógeno, unido con silicio, y (b) una sal de metal alcalino de un polímero de polioxialcoholeno, a una temperatura suficiente para hacer que el polímero de polisiloxano y la sal reaccionen para formar el copolímero en bloque. Aunque es deseable la utilización de un emulsificador para influir sobre el tipo de estructura de espuma que se forma, los productos de espuma del invento pueden ser preparados sin emulsificadores.

30

Entre los poliisocianatos y politioisocianatos

328045

20 SEP



orgánicos que se pueden emplear para producir los productos de poliuretano del invento se encuentran, por ejemplo, diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, 1,2-diisocianato de propileno, 1,2-diisocianato de butileno, 1,3-diisocianato de butileno, 2,3-diisocianato de butileno y los correspondientes diisotiocianatos tales como 1,3 diisotiocianato de butileno; diisocianatos y diisotiocianatos de alcoholi-
deno, tales como diisocianato de etilidino, diisocianato de butilidino y diisotiocianato de etilidino, diisocianatos y diisotiocianatos de cicloalcoholi-
deno, tales como 1,3-diisocianato de ciclohexileno, 1,3-diisocianato de ciclohexileno, 1,3-diisocianato de ciclohexileno, 1,4-diisocianato de ciclohexileno y 1,2-diisotiocianato de ciclohexileno; diisocianatos y diisotiocianatos de cicloalcoholi-
deno, tales como diisocianato de ciclopentilideno, diisocianato de ciclohexilideno, y diisotiocianato de ciclohexilideno; diisocianatos y diisotiocianatos aromáticos, tales como diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, polifenilisocianato de polimetileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de dianisidina, diisocianato de bitolileno, 1,4-diisocianato de naftaleno, 4,4'-diisocianato de difenileno o diisotiocianato de p-fenileno; diisocianatos o diisotiocianatos alifáticos-aromáticos, tales como 1,4-diisocianato de xilileno, 1,3-diisocianato de xilileno, bis(4-isocianatofenil)metano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, diisocianato de 4,4'-difetilpropano, o 1,4-diisotiocianato de xilileno, los poliisocianatos descritos en la

328045

20 SE



patente USA 2.683.730 así como los poliisocianatos enu-
merados en la publicación de Sieflken, Annalen 562, páginas
122-135 (1.949). También están incluidos diisocianatos de
durileno, 4,4',4''-tris(isocianatofenil)metano, 3-10-dii-
5 socianatotriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, carbonato de bis
(2-isocianatoetil) y similares. El término "poliisociana-
to" es utilizado en toda esta memoria de forma que compren-
da los poliisotiocianatos.

Los siguientes ejemplos sirven para describir
10 más aún el invento. Sin embargo, no deberán ser considera-
dos como limitadores del mismo.

Ejemplo 1

Se cargaron en un reactor 9,1 partes del com-
15 puesto de adición de 1 mol. de glicerina y 4 moles de óxi-
do de etileno y 0,9 partes de dietilenglicol. A esta mez-
cla se añadieron 0,26 partes de hidróxido de potasio pul-
verizado como catalizador, y después durante aproximadamen-
te un período de 4 horas a una temperatura entre 100°C y
120°C y a una presión entre aproximadamente 1,4 y 4,2
20 kg/cm², se añadieron 35 partes de una mezcla 90/10 de óxi-
do de propileno y óxido de etileno. En este punto se reti-
raron del reactor 22 partes del producto y se dejaron
aparte. Entonces se añadieron 0,1 partes de hidróxido de
potasio al producto residual en el reactor y ésto fue se-
25 guido por la adición de 48 partes de la mezcla 90/10 de
óxido de alcoholeno durante un período de 10 horas. El
producto, que era el compuesto de adición de óxido de al-
coholeno inferior de la mezcla de materiales de partida
30 fue purificado por técnicas conocidas; tenía un peso mole

328045



cular medio de aproximadamente 3.500 y un número de hidroxilo de 48,5.

De una manera similar se producen los compuestos de adición de óxido de alcoholeno inferior de los siguientes materiales de partida:

5

Mezcla de partida	Mezcla de óxidos de alcoholeno
Compuesto de adición de 1 mol de glicerina y 6 moles de óxido de etileno más dipropilén glicol	85/15 óxido de propileno/óxido de etileno.
10 Compuesto de adición de 1 mol de glicerina y 3 moles de óxido de etileno más hexaetilén glicol	90/10 óxido de propileno/óxido de etileno
Compuesto de adición de 1 mol de glicerina y 3 moles de óxido de propileno más dietilén glicol	90/10 óxido de propileno/óxido de etileno.

15

Ejemplo 2

De una manera similar a la descrita en el ejemplo 1, una mezcla de partida de 3,025 partes del compuesto de adición de 1 mol de glicerina y 4 moles de óxido de etileno, y 286 partes de dietilenglicol fue hecha reaccionar con 48,875 partes de una mezcla 90/10 en peso de óxido de propileno/óxido de etileno utilizando 50 partes de hidróxido de potasio como catalizador. El producto de polioliol tenía un peso molecular medio de aproximadamente 3.420 y un número de hidroxilo de 46,9. El polioliol tenía un contenido de propilenooxi de 86% en peso y un contenido de etilenooxi de 4% en peso.

20

25

Ejemplo 3

30

Se produjo una espuma de poliuretano por el

procedimiento de una sola etapa utilizando el poliol mezclado al azar del ejemplo 2 (espuma I) y sus propiedades fueron comparadas con las propiedades de una espuma producida con un poliol terminado convencional (espuma II) y con una espuma producida con un glicerina-poliol convencional (espuma III). El poliol terminado utilizado para producir la espuma II era el compuesto de adición de óxido de propileno de una mezcla de partida 89/11 de tris-hidroxipropil glicerina y dipropilenglicol; teniendo el poliol terminado un número de hidroxilo de 48. El poliol utilizado para producir la espuma III era una mezcla 80/20 del compuesto de adición de glicerina y óxido de propileno con un número de hidroxilo de 56 y polipropilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 2.000.

La formación utilizada para producir las espumas, y las propiedades de las espumas están tabuladas abajo.

	<u>Espuma I</u>	<u>Espuma II</u>	<u>Espuma III</u>
Poliol	100	100	100
Emulsificador de silicóna A [⊕]	1,5	1,5	1,5
Trietilenodiamina	0,3	0,3	0,3
Agua	3,8	3,8	3,8
Octoato estannoso	0,24	0,225	0,275
Diisocianato de tolileno		5% de exceso	
Densidad, g/l	26,08	25,76	25,76
Capacidad de succión, mm de agua	24	37	20
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,484	1,47	1,33
Alargamiento, %	450	300	320

328045 20 ST

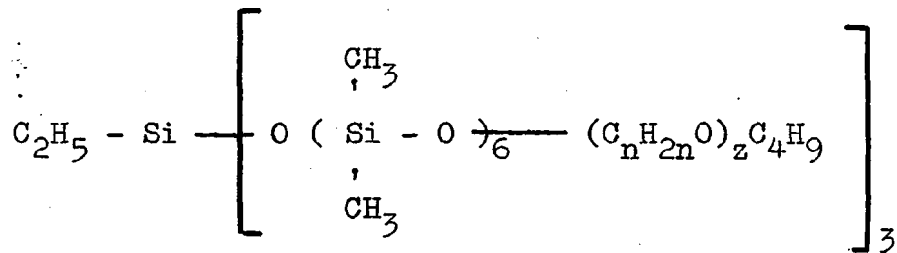


(Continuación)

	<u>Espuma I</u>	<u>Espuma II</u>	<u>Espuma III</u>
Resistencia al desgarramiento, kg/m	67,83	49,08	56,94
5 ^{xxx} DEC 50 mm, kg/cm ²			
25%	0,0364	0,0336	0,0420
50%	0,0504	0,0504	0,0532
65%	0,0812	0,0756	0,0784
^{xxxx} Factor SAC	2,23	2,25	1,87
10 DEC 50 mm normalizado	0,0222	0,0208	0,0264
Elasticidad, %	39	39	39

⊕ Un copolímero en bloque de polisiloxano polioxialcohile no de fórmula

15



20 en que $(C_nH_{2n}O)_z$ representa un promedio de aproximadamente 17 unidades oxietileno y aproximadamente 13 unidades oxipropileno con un peso molecular medio total de aproximadamente 7.000.

25 ^{xx} DEC 50 mm = Deflexión en entalladura bajo carga = Fuerza requerida para comprimir una muestra de 50 mm de es pesor que tiene un área superficial de 322,5 cm² en un de terminado porcentaje dado de su espesor.

^{xxxx} Factor SAC = factor bien conocido en la técnica que relaciona el DEC con la densidad.

20



328045

Ejemplo 4

El método de una sola etapa fue utilizado para producir espumas de poliuretano con las siguientes recetas. Se utilizaron los mismos polioles descritos en el ejemplo 3.

5

	<u>Espuma I</u>	<u>Espuma II</u>	<u>Espuma III</u>
Poliol	100	100	100
Emulsificador de silicona A	1,5	1,5	1,5
Trietilenodiamina	0,3	0,3	0,3
10 N-etil morfolina	0,5	0,5	0,5
Agua	3,9	3,9	3,9
Octoato estannoso	0,25	0,225	0,28
Diisocianato de tolueno		8% de exceso	
Densidad, g/l a presión	24,32	23,84	23,68
15 Capacidad de succión, mm de agua	65	38	29
Resistencia a la tracción kg/cm ²	1,204	1,134	0,896
Alargamiento %	240	200	200
20 DEC 50 mm kg/cm ²	60,69	60,69	58,90
25%	0,0392	0,0392	0,0364
50%	0,0518	0,0518	0,0504
65%	0,0784	0,0812	0,0728
Factor SAC	2,0	2,07	2,0
25 DEC 50 mm normalizado	0,0257	0,0263	0,0246
Elasticidad, %	32	39	36

Ejemplo 5

Se produjeron espumas de poliuretano blandas y superblandas por el método de una sola etapa utilizando

30

328045

20 SEP



los mismos polioles descritos en el Ejemplo 3. Las formu
laciones y propiedades de la espuma están indicadas se-
guidamente.

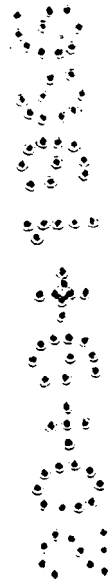
328045

328045



	Espuma blanda			Espuma superblanda		
	I	II	III	I	II	III
Poliol	100	100	100	100	100	100
Emulsificador de silicona A	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
N,N,N-tetrametilbutanodiamina	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N-etilmorfolina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
FCCL ₃	15	15	15	20	20	20
Octoato estannoso	0,21	0,20	0,27	0,21	0,20	0,27
Diisocianato de toliileno			8% de exceso			
Densidad, g/l	14,88	14,67	14,67	13,63	14,11	14,00
Capacidad de succión, mm de agua	22	70	50	16	30	25
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	0,875	0,854	0,70	0,735	0,637	0,623
Alargamiento, %	200	200	180	225	150	97
Resistencia al desgarramiento, kg/m	39,27	41,05	33,20	29,81	19,81	19,10
DEC 50 mm, kg/cm ²						
25%	0,028	0,0308	0,0308	0,0252	0,0238	0,028
50%	0,0392	0,042	0,042	0,0336	0,0308	0,0392
65%	0,0602	0,0686	0,0686	0,0532	0,0462	0,0616
Factor SAC	2,15	2,22	2,22	2,11	1,94	2,20
DEC normalizado	0,0301	0,0336	0,0336	0,0295	0,0270	0,0308

20



328045

20 SEP

Ejemplo 6

Una espuma de poliuretano cargada fue producida por el método de una sola etapa utilizando los mismos polioles descritos en el ejemplo 3. La formulación y las propiedades están indicadas seguidamente.

5

	<u>Espuma I</u>	<u>Espuma II</u>	<u>Espuma III</u>
Poliol	100	100	100
Sulfato de bario	125	125	125
Ftalato de dioctilo	10	10	10
10 Emulsificador de silicona A	2	2	2
Trietilenodiamina	0,3	0,3	0,3
N,N,N,N-tetrametilbutanodiamina	0,	0,1	0,1
Agua	2,2	2,2	2,2
15 FCCl ₃	13,0	13,0	13,0
Octoato estannoso	0,30	0,32	0,35
Diisocianato de tolileno		10% de exceso	
Densidad, kg/l	56,96	58,88	53,44
Resistencia a la tracción kg/cm ²	0,693	0,679	0,462
20 Alargamiento, %	260	200	100
Resistencia al desgarramiento, kg/m	33,74	31,42	20,53
DEC 50 mm, kg/cm ²			
25 25%	0,0434	0,042	0,0336
50%	0,0714	0,070	0,049
65%	0,1232	0,1134	0,070
Factor SAC	2,84	2,7	2,1
DEC 50 mm normalizado	0,0121	0,0114	0,0100

328045



Ejemplo 7

5 Espumas de poliuretano fueron espumadas a ma-
no con dos diferentes formulaciones, con variaciones en
la cantidad de octoato estannoso utilizado en cada formu-
lación. A partir de este estudio se observó que cuando
era utilizado el poliol del ejemplo 1 de este invento,
era posible un amplio margen de trabajo para el cataliza-
dor, mientras que cuando se utilizó un poliol terminado
convencional para producir la espuma II en los ejemplos 3
10 a 6 inclusive solo era tolerable un margen muy limitado
de trabajo para el catalizador. El margen de trabajo para
el catalizador era del doble con el poliol de este inven-
to, comparado con el margen cuando se utilizó el poliol
terminado comercialmente disponible. Desde un punto de
15 vista comercial ésto es de gran importancia. Estos benefi-
cios han sido observados con todos los nuevos polioles de
este invento. Las espumas producidas con el poliol del
ejemplo 2 son identificadas como espuma IV y la espuma
producida con el poliol terminado es identificada todavía
20 como espuma II.

La formulación A contenía 100 partes de poliol,
2 partes de emulsificador de silicona A, 0,3 partes de
trietilenodiamina, 0,2 partes de N-metilmorfolina, 3 par-
tes de agua, 15 partes de fluoro-tricloro-metano, un exce-
so de 5% de diisocianato de tolileno y las cantidades de
25 octoato estannoso indicadas en la tabla siguiente. La ca-
lidad de la espuma producida fue determinada visualmente.

328045



FORMULACION A

	<u>Octoato estannoso,</u> <u>partes</u>	<u>Calidad</u>	
		<u>Espuma IV</u>	<u>Espuma II</u>
	0,175	grietas laterales	---
5	0,20	buena	grietas
	0,225		Buena
	0,25	buena	buena
	0,30	buena	compacta
	0,35	muy compacta	muy compacta

10

No fue posible producir la espuma II con una concentración en octoato estannoso de 0,175. Tal como se puede observar, el margen de trabajo para el catalizador con la formulación A del polioliol de este invento era de aproximadamente 0,18 a 0,32 partes mientras que el margen de trabajo para el catalizador para el polioliol terminado era el margen, más restringido, entre aproximadamente 0,21 y 0,28 partes.

15

La formulación B difería de la formulación A en que tenía un contenido en agua de 4,2 partes, un exceso de 11% de diisocianato de tolueno y no tenía fluorotricloro-metano. Se encontró también que el margen de trabajo del catalizador era mucho más amplio con el polioliol de este invento que con el polioliol terminado comercialmente disponible, el margen para el polioliol mejorado estaba entre aproximadamente 0,12 y 0,30 partes, mientras que el margen para el polioliol terminado estaba entre aproximadamente 0,16 y 0,25 partes. Los resultados están mostrados seguidamente.

20

25

328045

20

FORMULACION B

	<u>Octoato estannoso, partes</u>	<u>Calidad</u>	
		<u>Espuma IV</u>	<u>Espuma II</u>
	0,1	grietas laterales	---
5	0,125	buena	---
	0,15	buena	grietas laterales
	0,175		buena
	0,20	buena	buena
	0,25	buena	ligeramente compacta
10	0,30	ligeramente compacta	cerrada
	0,35	muy compacta	cerrada

15 No fue posible producir la espuma II con concentraciones en octoato estannoso de 0,1 ó 0,125.

Estas ventajas son comunes para las composiciones de polioliol de este invento.

Ejemplo 8

20 Se produjo una serie de espumas de poliuretano utilizando una máquina comercial espumadora y diferentes formulaciones. En todos los casos se produjeron espumas satisfactorias independientemente de la formulación cuando se utilizó el polioliol del ejemplo 2 de este invento. Las formulaciones básicas empleadas están indicadas seguidamente.

25



328045

20 SEP



FORMULACIONES BASICAS

<u>Formulaciones</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Poliol	100	100	100	100	100	100
Emulsificador de silicona A	1,4	1,1	2,0	1,0	2,5	1,5
FCCL ₃	-	-	14	-	22	10
CH ₂ Cl ₂	3	-	-	-	-	-
Agua	4,2	3,8	3,8	2,75	2,95	2,0
Trietileno diamina	0,12	0,12	0,12	-	0,12	-
N-metil morfolina	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Tetrametilbutano diamina	-	-	-	0,20	-	0,40
Sulfato de bario	-	-	-	-	-	100
Octoato estannoso	tal como se indica a bajo					
Diisocianato de tolieno, % de exceso	10	5	5	9	5	10

328045



Las anteriores formulaciones fueron utiliza-
das para producir espumas de poliuretano utilizando el
poliol del ejemplo 2 (poliol I), el poliol terminado des-
crito en el ejemplo 3 (poliol II) y un poliol mixto de
5 triol-diol similar al descrito en el ejemplo 3 para pro-
ducir la espuma III (poliol V). La formulación empleada,
el poliol y la concentración en octoato estannoso están
indicadas en la siguiente tabla.

SECRET

328045 20 SEP 1954



La formulación A con poliol II produjo una espuma que contenía numerosas grietas, del tipo de filo de navaja. Este es el problema que aparece frecuentemente en operaciones comerciales en que está presente en la formulación el cloruro de metileno; todos los intentos de resolverlo por variaciones en el emulsificador, o en la amina o en los niveles de catalizador de estaño, o en los parámetros mecánicos no tuvieron éxito. Sin embargo, esta misma formulación con el poliol IV de este invento dió buena espuma exenta de grietas en un margen de 0,2 a 0,4 partes de catalizador de octoato estannoso, y en realidad se obtuvo fácilmente una buena espuma incluso con niveles de cloruro de metileno tan altos como 15 partes por cien.

La formulación E está proyectada para dar una espuma extra super blanda con un DEC 100 mm de 0,0126 a 0,0182 kg/cm². El poliol IV produjo fácilmente este tipo de espuma incluso con niveles de hidrocarburo fluorado tan altos como 30. Sin embargo, este tipo de espuma no pu do ser producido con la formulación E utilizando poliol A terminado; con el fin de producir la espuma extra superblanda fue necesaria una mezcla de triol-diol, poliol V.

Un aspecto muy esencial del procedimiento es la producción de espuma cargada tal como se ilustra por la formulación F. Aunque el poliol V ha sido un candidato aceptable, tiene un margen de trabajo muy estrecho para el catalizador de estado y es difícil de tratar, particularmente en clases blandas de espuma cargada, con un DEC 100 mm de 0,028 a 0,035 kg/cm² donde se requieren bajos niveles de agua y altos niveles de hidrocarburo fluorado. El poliol IV, por otra parte, trabaja muy bien sobre un

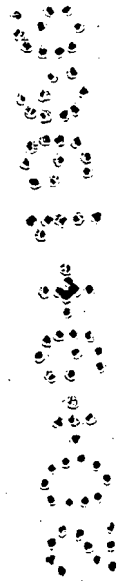
328045

20 SEP.



amplio margen de trabajo para catalizadores de estaño y produce fácilmente espumas que tienen un DEC 100 mm entre 0,028 y 0,056 kg/cm² con una densidad de 48 g/l. Además, mientras que es casi imposible preparar una buena espuma cargada con el poliol V utilizando trietileno diamina como catalizador de amina primario, el poliol IV se comporta normalmente con este catalizador, produciendo una espuma cargada de una capacidad de succión mayor de lo que nunca se ha obtenido anteriormente; los resultados están indicados seguidamente. Se observó también que en general los polioles de este invento tienen tiempos de formación de espuma más rápidos y crecen varias veces más que los polioles terminados de formulaciones equivalentes, así como las ventajas discutidas arriba con detalle.

15 Se produjeron también espumas con el poliol IV utilizando las siguientes formulaciones. Están indicadas las propiedades de la espuma.



Poliol	100	100	100	1000	100	100	100
Emulsificador de silicona A	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5
FCCL ₃		30		10	14		6
CH ₂ Cl ₂		15,5					
Agua	5	2,95	3		1,7		2,3
Trietilenodiamina	0,1	0,12	0,12	0,2	0,2		0,2
N-metilmorfolina	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2
Sulfato de bario				100	100		100
Octoato estannoso	0,25	0,30	0,55	0,2	0,15		0,2
Diisocianato de tolieno, % de exceso	5	5	5	10	10		10
Resistencia a la tracción, kg/cm ²		0,686	0,784	0,693	0,539		0,861
Alargamiento, %		328	273	200	187		196
Resistencia al desgarramiento, kg/m		33,20	32,49	26,06	23,20		29,45
Elasticidad	41	55	57	53	55		55
Capacidad de succión							
Vertical		26	53	510	456		109
Horizontal		40	61				
Densidad, g/l	19,47	14,88	18,91	50,09	50,11		52,99
DEC 100 mm, kg/cm ² , 25%	0,0508	0,0130	0,0226	0,0417	0,0332		0,0528
65%	0,0892	0,0228	0,0396	0,0893	0,0731		0,1179



328045

328045

20 SEP.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Canadá, el 18 de Junio de 1.965, bajo el número 933.625, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones caracterizadas porque las mismas consisten esencialmente en compuestos de adición de óxido de alcoholeno de una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcoholenglicol de bajo peso molecular con un peso molecular entre aproximadamente 106 y aproximadamente 370 y que contiene de 2 a 3 átomos de carbono en su resto alcoholeno, y de 15 97 a 85% en peso de trihidroxi-alcoholeno glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio entre aproximadamente 3 y 6 grupos alcoholeno idénticos, teniendo cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, teniendo dicha composición de 5 a 14% en peso de grupos etilenoxi.

20 2.- Mejoras en composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas porque la concentración de polialcoholénglicol de bajo peso molecular es de aproximada 24 mente 8 a 10% en peso de la mezcla.

328045



3.- Mejoras en composiciones según las reivin-
dicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque el glicérido es
tris-hidroxietil glicerina.

5 4.- Mejoras en composiciones según las reivin-
dicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque el glicérido es
tris-hidroxiopropil glicerina.

10 5.- Mejoras en composiciones según las reivin-
dicaciones 1 ó 2, caracterizadas por el peso molecular me-
dio de dichos compuestos de adición es de aproximadamente
3.000 a 5.000.

15 6.- Mejoras en composiciones caracterizadas
porque las mismas consisten esencialmente en compuestos
de adición de oxido de alcoholeno inferior que tienen un
peso molecular medio de aproximadamente 3.500 y porque
15 consisten en una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcohi-
lénglicol de bajo peso molecular, que tiene un peso mole-
cular entre aproximadamente 106 y aproximadamente 370 y
que contiene de 2 a 3 átomos de carbono en su resto alco-
hilenoxi, y de 97 a 85% en peso de trihidroxi alcoholeno-
20 glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio de apro-
ximadamente 3 a 6 grupos alcoholeno-oxi idénticos, teniendo
cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, y teniendo dicha
composición de 5 a 14% en peso de grupos etileno-oxi.

25 7.- Mejoras en composiciones según las reivin-
dicaciones 1, 2 ó 6, caracterizadas porque tienen de apro-
ximadamente 9 a 14% en peso de grupos etileno-oxi.

30 8.- Mejoras en poliuretanos caracterizadas
porque son el producto de reacción de: (a) una composición
que consiste esencialmente en compuestos de adición de óxi-
do de alcoholeno inferior de una mezcla de 3 a 15% en pe-

328045

20 SEP.



so de polialcoholilén glicol de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular entre aproximadamente 106 y aproximadamente 370 y que contiene de 2 a 3 átomos de carbono en su resto alcoholileno y de 97 a 85% en peso de trihidroxialcohilenoxi glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio de aproximadamente 3 a 6 grupos alcoholilenoxi idénticos, teniendo cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, teniendo dicha composición de 5 a 14% en peso de grupos etilenoxi, y (b) un poliisocianato orgánico.

5

9.- Mejoras en poliuretanos según la reivindicación 8, caracterizadas porque la concentración de polialcoholilenglicol de bajo peso molecular es desde aproximadamente 8 a 10% en peso de la mezcla.

10

10.- Mejoras en poliuretanos según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizadas porque el glicérido es tris-hidroxietilglicerina.

15

11.- Mejoras en poliuretanos según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizadas porque el glicérido es tris-hidroxipropil glicerina.

20

12.- Mejoras en poliuretanos según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizadas por el peso molecular medio de dichos compuestos de adición es desde aproximadamente 3.000 a 5.000.

25

13.- Mejoras en poliuretanos caracterizadas porque son el producto de reacción de: (a) una composición que consiste esencialmente en compuestos de adición de óxido de alcoholileno inferior que tienen un peso molecular, de aproximadamente 3.500 y que consisten en una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcoholilenglicol de bajo peso molecular, que tienen un peso molecular desde aproxi

30

328045



madamente 106 hasta aproximadamente 370 y que contienen
de 2 a 3 átomos de carbono en su resto alcoholeno y de
97 a 85% en peso de trihidroxialcoholeno glicérido,
conteniendo dicho glicérido un promedio de aproximadamente
5 3 a 6 grupos alcoholeno idénticos, teniendo cada grupo
de 2 a 3 átomos de carbono, teniendo dicha composición de
5 a 14% en peso de grupos etileno, y (b) un poliisocia-
nato orgánico.

14.- Mejoras en poliuretanos según las reinvin
10 dicaciones 8, 9 ó 13, caracterizadas porque tienen entre
aproximadamente 9 y 14% en peso de grupos etileno.

15.- Mejoras introducidas en la preparación
de polioles mixtos y poliuretanos.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas es
critas a máquina por una sola cara.

20 SEP. 1960

Madrid,

P. A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder



N O T A

1.- Una composición que consiste esencialmente en compuestos de adición de óxido de alcoholeno de una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcoholenglicol de bajo peso molecular con un peso molecular entre aproximadamente 106 y aproximadamente 370 y que contiene de 2 a 3 átomos de carbono en su mitad de alcoholeno, y de 97 a 85% en peso de trihidroxi-alcoholen-oxi glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio entre aproximadamente 3 y 6 grupos alcoholen-oxi idénticos, teniendo cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, conteniendo dicha composición de 5 a 14% en peso de grupos etilen-oxi.

2.- Una composición según la reivindicación 1 en que la concentración de polialcoholenglicol de bajo peso molecular es de aproximadamente 8 a 10% en peso en la mezcla.

3.- Una composición según las reivindicaciones 1 ó 2, en que el glicérido es tris-hidroxi-etil glicerina.

4.- Una composición según las reivindicaciones 1 ó 2 en que el glicérido es tris-hidroxipropil glicerina.

5.- Una composición según las reivindicaciones 1 ó 2, en que el peso molecular medio de dichos compuestos de adición es de aproximadamente 3,000 a 5.000.

6.- Una composición que consiste esencialmente en compuestos de adición de óxido de alcoholeno inferior que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 3.500 y que consisten en una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcoholén-glicol de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular entre aproximadamente 106 y aproximadamente 370 y que contiene de 2 a 3 átomos de carbono en su mitad alcoholeno, y de 97 a 85% en peso



17 JUL 1960

de trihidroxi alcohilen-oxi glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio de aproximadamente 3 a 6 grupos alcohilen-oxi idénticos, teniendo cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, y conteniendo dicha composición de 5 a 14% en peso de grupos etilenooxi.

7.- Una composición según las reivindicaciones 1, 2 ó 6, que tiene de aproximadamente 9 a 14% en peso de grupos etilen-oxi.

8.- Un poliuretano que es el producto de reacción de: (a) una composición que consiste esencialmente en compuestos de adición de óxido de alcoholeno inferior de una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcoholén glicol de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular entre aproximadamente 106 y aproximadamente 370 y que contiene de 2 a 3 átomos de carbono en su mitad alcoholeno y de 97 a 85% en peso de trihidroxialcohilen-oxi glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio de aproximadamente 3 a 6 grupos alcoholén-oxi idénticos, teniendo cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, conteniendo dicha composición de 5 a 14% en peso de grupos etilen-oxi, y (b) un poliisocianato orgánico.

9.- Un poliuretano según la reivindicación 8 en que la concentración de polialcoholenglicol de bajo peso molecular es desde aproximadamente 8 a 10% en peso de la mezcla.

10.- Un poliuretano según las reivindicaciones 8 o 9 en que el glicérido es tris-hidroxiethylglicerina.

11.- Un poliuretano según las reivindicaciones 8 ó 9 en que el glicérido es tris-hidroxiethyl glicerina.

12.- Un poliuretano según las reivindicaciones 8 ó 9 en que el peso molecular medio de dichos compuestos de adición es desde aproximadamente 3.000 a 5.000.

13.- Un poliuretano que es el producto de reacción de (a) una composición que consiste esencialmente en compuestos de adición de óxido de alcoholeno inferior que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 3.500 y que consisten en una mezcla de 3 a 15% en peso de polialcoholenglicol de bajo peso molecular, que tienen un peso molecular des-



de aproximadamente 106 hasta aproximadamente 370 y que contiene 2 a 3 átomos de carbono en su mitad alcohileno y de 97 a 85% en peso de trihidroxialcohileno-oxi glicérido, conteniendo dicho glicérido un promedio de aproximadamente 3 a 6 grupos alcohileno-oxi idénticos, teniendo cada grupo de 2 a 3 átomos de carbono, conteniendo dicha composición de 5 a 14% en peso de grupos etileno-oxi, y (b) un poliisocianato orgánico.

14.- Un poliuretano según las reivindicaciones 8, 9 o 13 que contiene entre aproximadamente 9 y 14% en peso de grupos etileno-oxi.

Madrid,

27 JUN 1966

Alberto de Elizaburu
Por Poder