

P-34.561

Case 457.810-C (Div.)

22



337383

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 28 de Febrero de 1.967, con el núm.337.383,

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 OXIALCOHILAR TRIAZINAS".

La presente invención se refiere al uso de compuestos de nitrógeno oxialcoholados en la preparación de espumas de poliuretano, y a las composiciones así producidas.

5 Las espumas rígidas de uretano se han usado extensamente como material de aislamiento en la preparación de miembros estructurales para el comercio de la construcción, como aislante para neveras, congeladores y similares, y para otros fines de aislamiento. Las espumas flexibles de uretano se han usado también extensamente como material de tapicería
10 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 en 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 a la resistencia, a la llama de la espuma resultante, las presentes técnicas para
15 añadir estos componentes a las espumas de uretano no son completamente satisfactorias.

El empleo de compuestos de nitrógeno oxialcoholados, tales como triazina oxialcoholadas, como reaccionante en la preparación de espumas de uretano, es una técnica satisfactoria para comunicar un alto contenido de nitrógeno,
20 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.
25

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.

30 Se ha descubierto ahora, que cuando se emplea una

337383



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.

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-fenilendiamina, 2,4- y 2,6- diaminotolueno, 2,6-diaminop-xileno, 4,6-diamino-m-xileno, 2,4-diamino-m-xileno, 3,5-diamino-o-xileno, ixohexil-p-feniléndiamina 3,5-diaminotolueno, y similares; poliaminas polinucleares y de anillos condensados tales como, - 1,4--naftiléndiamina, 1,5-naftilendiamina, 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'-etilidéndianilina, 1,4-antradiamina, 3,3'-bigenildiamina, 3,4-bigenildiamina, 9,10-diaminofenantreno, y 4,4'-diaminoazobenceno, mezclas de los mismos, y similares.

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, u

337383



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 e inorgánica. Se prefiere emplear como catalizador un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, una amina terciaria, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, alcóxido sódico tal como metilato sódico, tributilamina, mezclas de los
15 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 comprendidas
25 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,

337383



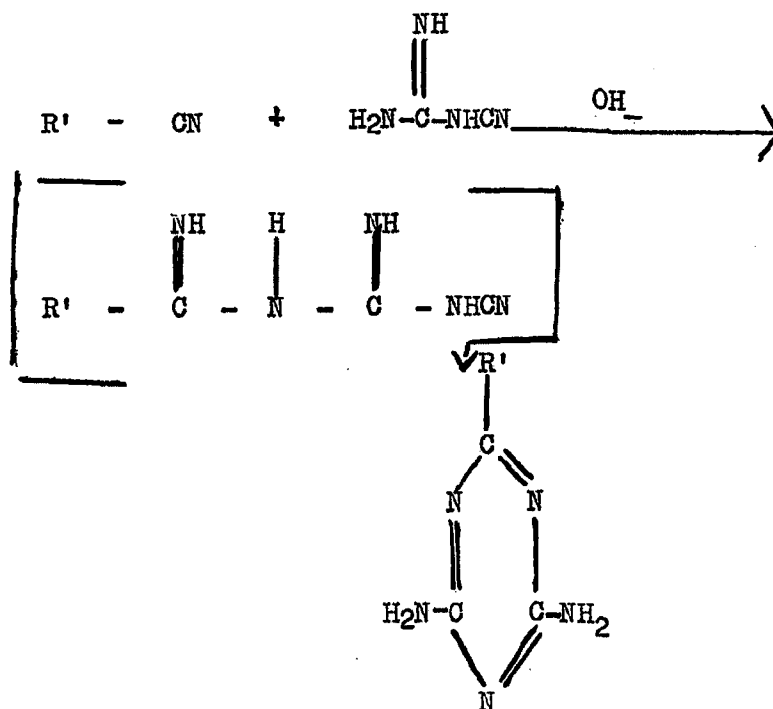
tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Es preferible emplear para este fin ácido fosfórico, ya que el componente fósforo refuerza las propiedades de retardación de llama de la espuma de uretano resultante. Se necesita un
5 exceso de ácido fosfórico, respecto al necesario para 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
10 oxialcoholada, se puede emplear para preparar directamente 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 po-
15 mo agente de reticulación en la preparación de la 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 pro-
20 ducir diaminotriazina.

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

337383



donde R' se elige del grupo que consta de alcoholo que tiene 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 aproximadamente 20 átomos de carbono, y compuestos heterocíclicos que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Son ejemplos típicos de nitrilos alcohol-sustituídos adecuados, por ejemplo, el acetónitrilo, tricloroacetónitrilo, propionitrilo, n-butiro- e isobutironitrilos, isovaleronitrilo, oenan-
5 tonitrilo, pelargonitrilo, capronitrilo, undecilonitrilo, lauronitrilo, miristonitrilo, palmitonitrilo, estearonitrilo, behenonitrilo, 2-etilhexanonitrilo, 2-metilhexanonitrilo, 3-isopropilhexanonitrilo, y similares. Son ejemplos típicos de nitrilos alquenil-sustituídos adecuados, por ejemplo, el unde-
10 cilenonitrilo, oleonitrilo, eruconitrilo y, similares. Los
15



22

nitrilos-aril-sustituídos que se pueden emplear como reaccionantes en la preparación de las triazinas son, por ejemplo, el bencenonitrilo, p-tolunitrilo, y nitrilos arilalcohol-sustituídos tales como fenilacetoneitrilo, y similares.

5 Entre los nitrilos sustituídos con un radical heterociclico que se pueden emplear como reaccionantes se incluyen, por ejemplo, la 2-cianopiridina, 2-cianofurano, y similares. Si se desea, se pueden emplear mezclas de los diversos nitrilos, y, además, todos los radicales antes mencionados pueden estar
10 sustituídos con sustituyentes que no interfieran, o con sustituyentes reactivos que no estorben a la reacción de la triazina, la posterior reacción de oxialcoholación o la posterior reacción de poliuretano.

La proporción de arildiamina oxialcoholada empleada 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.
15
20

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.
25

30 La temperatura y tiempo de la reacción de la cia-

337383



noguanidina dependerán mucho de los reaccionantes concreta-
mente 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
5 difícil de controlar a no ser que el benzonitrilo se añada a
la cianoguanidina por etapas.

Se obtienen varias ventajas empleando como disolven-
te una arildiamina oxialcoholada. Por ejemplo, se pueden em-
plear menores temperaturas de reacción, obteniendo aún un
10 tiempo de reacción razonablemente corto. Además, no se necesi-
ta presión durante la reacción, como sucede cuando se usa amo-
niaco 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
15 así notablemente el rendimiento 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 oxialco-
hilada se usa para preparar la espuma de uretano. Otra impor-
20 tante 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 rea-
25 cción, si se desea.

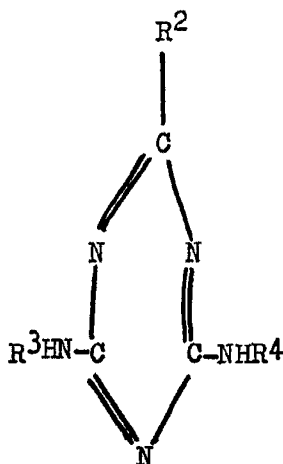
Según el procedimiento perfeccionado de la presente
invención, se puede oxialcoholar cualquier compuesto de amino-
1,3,5-triazina que contenga al menos 2 grupos amino, ya sea
preparado por el procedimiento aquí descrito, o de otra forma.

30 Son ejemplos de tales compuestos las 2,4,6-triamino-

337383



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 puede emplear tienen la siguiente fórmula estructural:



donde R^2 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcoholo que tiene 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 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 in-

337383



ferior; y R⁶ se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcohol inferior y alqueno inferior.

5 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 alcohol inferior puede ser cualquier radical alcohol que contenga de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive, tal como metilo, etilo, propilo, butili, amilo, hexilo, e isómeros de los mismos. El radical alqueno inferior puede ser 10 en 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 15 que no interfieran, o con sustituyentes reactivos que no estorben a la reacción de oxialcoholación.

En toda la presente Memoria descrita, en el término óxido, de alcoholeno, se pretende incluir cualquier 20 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, por ejemplo óxido de estireno. Se prefieren los óxidos de alcoholeno no sustituidos, especialmente los óxidos de alcoholeno inferior, por ejemplo óxido de etileno, óxido de 25 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.

30 La reacción de oxialcoholación es acelerada em-

337383



pleando 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 inorgá-
nica usuales. El catalizador es preferiblemente un hidróxi-
5 do o alcóxido de metal alcalino, tal como hidróxido sódico
hidróxido potásico, metóxido sódico, y similares. La rea-
cción 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 crí-
10 tico, y variará según el grado de terminación deseado, la
temperatura, y los reaccionantes.

La relación entre triazina y óxido de alcoholeno
puede variar y entre 1:2 y 1:125. Así, puede verse fácil-
mente que se pueden hacer productos oxialcoholados a la me-
15 dida, para que tengan propiedades concretas, según los mo-
les de óxido de alcoholeno empleados, es decir, en la rea-
cción entre dicha triazina y el óxido de alcoholeno se pue-
den usar de 2 a 125 moles de óxido de alcoholeno por mol de
triazina. Naturalmente, las propiedades de compuesto resul-
20 tante variarán según las características de los sustituyentes
y el número de moles de óxido de alcoholeno empleado.

Las triazinas oxialcoholadas preparadas según el
procedimiento de la presente invención, que son especial-
mente deseables, son las di- y tria-mino-1,3,5-triazinas oxi-
25 alcoholadas con un óxido de alcoholeno no sustituido, espe-
cialmente 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 característi-
30 cas físicas de los productos oxialcoholados resultantes.

337383



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 el ácido fosfórico.

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.

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 este fin se puede emplear cualquier compuesto hidroxilo 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, anhidroenneaheptita, 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.

337383



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, hidroxilo funcionales, los productos de reacción de glicerina, trimetilolpropano, 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

337383



etilén-y propilén-glicol, y similares, en presencia de catalizadores, con separación de agua.

5 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.

10 Otros polioles adecuados se indican en la Patente EE.UU. núm. 3.072.582, concedida a Charles Bedell Frost el 8 de Enero de 1963,. Otro poliol adecuado es el poliol oxialcohilado 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
15 la espuma de uretano resusltante, 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
20 procedimiento de la invención, es la antes indicada mezcla de arildiamina oxialcoholada, triazina oxialcoholada, y compuesto hidroxí 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
25 es especialmente eficaz para producir una espuma de uretano que tiene propiedades superiores de resistencia 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.

30 El poliol reaccionante, ya sea una composición

337383



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. En la preparación de espumas semirrígidas 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 poliol reaccionante debe estar 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 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: metilénbis-(4-fenilisocianato), 3,3'-bitolilén-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifeniléndiisocianato, naftaleno,-1,4-diisocianato, hexametiléndiisocianato, 1,4-feniléndiisocianato, polimetilénpoliisocianato, mezcla de ellos y similares. La cantidad de isocianato empleado en la preparación de las espumas de poliuretano deben ser la suficiente para proporcionar 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 general-

337383



mente 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.

5

En la preparación de espumas de uretano según el procedimiento de la invención, se puede emplear tanto el llamado "método de un solo paso" como la "Técnica del semiprepolímero" ("técnica del cuasiprepolímero").

10

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 polioliol, y el agua se emplea generalmente en cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol.

15

20

25

Las espumas de poliuretano se preparan en presencia 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, incluyendo aminas terciarias y sales metálicas. Entre las aminas terciarias típicas se incluyen, aunque sin limitarse a ellas, la N-metilmor-

30

337383



folina, N-hidroxietilmorfolina, trietiléndiamina, trietila-
mina, trimetilamina, y mezclas de ellas. Entre las sales
metálicas típicas se incluyen, por ejemplo las sales de an-
timonio, estaño y hierro, por ejemplo el dilaureto de dibu-
5 til-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 polirol, pero se puede
emplear cualquier proporción catalítica capaz de acelerar
la reacción.

10 La proporción de arildiamina oxialcoholada añadida
como agente de reticulación a los reaccionantes, variará
con el grado de rigidez deseado para la espuma de uretano
resultante. En general, la proporción de arildiamina oxial-
15coholada añadida a los reaccionantes, como agente de reticu-
lación es equivalente a de aproximadamente 2 a aproximada-
mente 50%, y preferiblemente a de aproximadamente 10 a apro-
ximadamente 35% en peso sobre el poliéster. El empleo de una
arildiamina oxialcoholada como agente de reticulación, de
20 esta forma, reduce significativamente el coste de preparación
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 forma-
25 ción de espuma durante el tratamiento. Además, se puede pre-
parar una espuma más rígida empleando como agente de reticu-
lación la arildiamina oxialcoholada, en comparación con la
que se puede obtener con los agentes de reticulación usua-
les.

30 Las espumas de poliuretano de la presente inven-
ción se pueden preparar directamente por reacción entre el

337383



poliéster 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
5 conseguir propiedades concretas. Entre los ejemplos de tales aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los ácidos monocarbóxicos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, compuestos monohidroxi, compuestos polihidroxi, etc.

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

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
20 propiedades físicas. Se pueden añadir ingredientes tales como colorantes para obtener color, y se puede añadir fibra de vidrio, amianto, o fibras sintéticas, para obtener resistencia. Además, se pueden añadir plastificadores, desodorantes y antioxidantes.

25 El procedimiento de la presente invención será más fácilmente evidente por consideración de los siguientes ejemplos ilustrativos. Todas las partes y tantos por ciento son en peso, salvo que se indique otra cosa.

337383



EJEMPLO 1

Toliléndiamina copropoxilada con benzoguanamina y pentaeritrita, para espuma rígida.

5 Una mezcla de 122 g (1,0 mol) 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 diciámidia, más 6,6
10 g (0,10 moles) de hidróxido potásico al 85%. Después de agitar la suspensión durante 15 min, se añadieron 103 g (1,0 mol) 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
15 140°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.

20 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 mol) 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
25 fosfórico al 85%, dando un PH igual a 6. Para elevar el PH se añadieron 20 g de solución concentrada de amoníaco. Después de añadir 75 g de arcilla Attapulcus, la mezcla agitada

337383



se concentró 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
	% de agua	0,06; 0,06

Ejemplo 2

10 Toliléndiamina copropoxilada con acetoguanamina y pentaeritrita, para espuma rígida.

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.

15 Después de enfriar se añadieron 100,8 g (1,2 moles) de dicitándiamida y 6,6 g (0,10 moles) de hidróxido potásico al 85% y la mezcla se agitó a 95°C durante media hora, para disolver 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 a 20 106°C, y luego descendió. Se volvió a aplicar calor, y el reflujo del nitrilo tuvo lugar a 115°C. A medida que desa-

337383



pareció 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. La propoxilación se efectuó a 150°C. La reacción con 474 g del
5 óxido dió una solución marrón, ligeramente turbia.

Después siguió la adición de 136 g (1,0 mol) de pentaeritrita, y se completó la propoxilación, el peso total de óxido de propileno reaccionado fué de 1322 g. La adición de 57,5 g de ácido fosfórico al 85% dió un pH de 6,5 a
10 7,0. El pH se elevó por adición de 20 g de amoniaco acuoso al 28%. La Mezcla se concentró bajo presión reducida, para separar agua, tras la adición de 75 g de arcilla Attapul-
gus. Se filtró después de una separación final a 150°C, 1 a 2 mm. El análisis dió los siguientes resultados.

15

Indice de hidroxilo	397
Indice de ácido	3,1
pH aparente (10:6 isopropanol: agua)	8,58
% de agua	0,03; 0,03

20

Ejemplo 3

Toliléndiamina propoxilada, para espuma rígida

Se calentó a 150°C una mezcla agitada de 244 g (2,0 moles) de toliléndiamina destilada y 2,0 g de metilato sódico seco, y se hizo reaccionar con un total de 984 g
25 de óxido de propileno, en 6 horas. El material se dejó re-

337383



posar a temperatura ambiente durante la noche.

5 El poliol se trató con 5 g de ácido fosfórico al 85%, para neutralizar el catalizador y reducir el pH. Después de añadir 50 g de arcilla Attapulugus, el agua se eliminó por separación a vacío. Una separación final durante 1½ horas a 120°C, 0,3 mm precedió a la filtración.

El poliol dió el siguiente análisis:

	Indice de hidroxilo	401
	Indice de ácido	0,041
10	pH aparente (10:6 iso- propano: agua)	8,14

Ejemplo 4

Toliléndiamina propoxilada, para espuma rígida.

15 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.

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

20 El poliol filtrado dió el siguiente análisis:

337383



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

Ejemplo 5

- 5 Toliléndiamina propoxilada, para agente de reticulación para espuma rígida.

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.

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

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

	Indice de hidroxilo	575;576
	Indice de ácido	0,284
	Acido en la piridina	1,2
20	pH aparente (10:6 iso- propanol : agua)	9,9

337383



-Ejemplo 6

Se preparó un polirol propoxilando una mezcla de almidón de patata y ácido fosfórico, para producir un polirol 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, con 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 polirol 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, produciéndose una espuma de poliuretano.

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

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

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

337383



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, etanolamina propoxilada. Las propiedades de la espuma resultante se indican a continuación en la tabla siguiente, como Ensayo A.

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 - Ensayo B</u>		
Peso específico del núcleo Kg/m ³ .	27,5	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
15 Envejecimiento en húmedo a 29°C, % de cambio de volu- men al cabo de 7 días	0,5	0	1
Factor K	0,143	0,157	0,135

El análisis de los anteriores resultados indicó que la toluéndiamina 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.

337383



Ejemplo 7

5 Se preparó un polioli propoxilado una mezcla de metilglucósido y glicerina, en presencia de una proporción catalítica de hidróxido potásico. La relación molar de los reaccionantes fué 4:1:27,25, de metilglucósido:glicerina:óxido de propileno, y el polioli resultante tenía un índice de hidroxido aproximadamente igual a 435.

10 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.

15	<u>Componente</u>	<u>Proporción</u>
	Polioli (índice de OH, 435)	120
	Toluéndiamina propoxilada (índice de OH, 642)	180
	Tensoactivo de silicona bloqueado	6,0
	Triclorofluorometano	108
20	Tetrametilbutanodiamina	6,0
	"PAPI"	423

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

25 Para fines de comparación, se repitió el método, con la excepción que se emplearon 300 partes de polioli para preparar una espuma, y no se empleó toluéndiamina propoxilada. Las propiedades de la espuma resultante se indican a con-

337383



tinuación, en la siguiente tabla, como Ensayo 8.

<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	1,19
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
% de cambio de volumen tras 7 días de envejecimiento:	5,7	8,1
a. a 70°C y humedad relativa del 100%	1,4	2,5
b. a -70°C, en seco		
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

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

337383



7, con la excepción de que no se empleó polioid. La espuma resultante tenía las siguientes propiedades:

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

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 21 de Mayo de 1.965 bajo el núm. 457.810 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1.- Procedimiento para oxialcoholar triazinas, en presencia de un disolvente, caracterizado por el perfeccionamiento de emplear como dicho disolvente una arildiamina oxialcoholada.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es toluéndiamina oxialcoholada.

337383

22 MAR 1967

3.- Procedimiento para preparar una triazina, por reacción de cianoguanidina con un nitrilo orgánico, en presencia de un disolvente caracterizado por el perfeccionamiento de emplear como disolvente una arildiamina oxialcoholada.

5 4.- Procedimiento según el punto 3, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es toluéndiamina oxialcoholada.

10 5.- Procedimiento para preparar, en una primera operación, una triazina, por reacción de cianoguanidina con un nitrilo orgánico, en presencia de un disolvente, y en una segunda operación oxialcoholar la triazina resultante en presencia de un disolvente, caracterizado por el perfeccionamiento de emplear una arildiamina oxialcoholada como disolvente, en dicha primera operación y en dicha segunda operación.

15 6.- Procedimiento según el punto 5, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es toluéndiamina oxialcoholada.

20 7.- Procedimiento según el punto 5, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es toluéndiamina propoxilada.

8.- Procedimiento para oxialcoholar triazinas.

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

25 Esta Memoria consta de veintinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara,

Madrid,

P.A.:

Alberto de Ezkura
Por Poder

337383