



344196

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

344196

una Patente de Invención  
por veinte años en España,

a favor de

THE UPJOHN COMPANY  
(sociedad EE.UU.)

residente en

Kalamazoo, Michigan (EE.UU.)  
301 Henrietta Street

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIURETANO CELULAR".

-----

INVENTORES: Giuseppe Vincent Comunale y William Joseph Farrissey,  
Jr., ambos de nacionalidad USA., y James Stephenson  
Rose, de nacionalidad canadiense.

-----

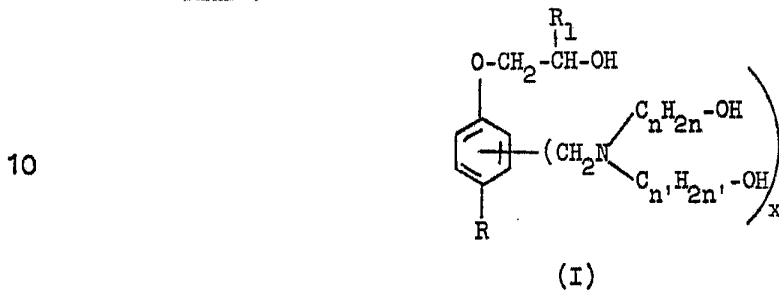
PRIORIDAD: Solicitud Patente EE.UU. Serial No. 573.805 del día  
22 de Agosto de 1966.

-----



Esta invención se refiere a nuevos polioles y a procesos para su preparación y más particularmente se relaciona con hidroxialquil poli(hidroxialquilaminometileno)fenol éteres, con procesos para su preparación y con poliuretanos derivados de los mismos.

5 Los nuevos compuestos de la invención son polioles seleccionados de la clase constituida por (i) polioles que tienen la fórmula:



donde R es seleccionado de la clase constituida por octilo y nonilo, R<sub>1</sub> es seleccionado de la clase constituida por metilo y etilo, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> y C<sub>n'</sub>H<sub>2n'</sub> representan alquilenos de 2 a 6 átomos de carbono inclusive, x es un número que tiene valor promedio de 1 a 2, y donde los sustituyentes distintos de R en el núcleo bencénico están en posición orto respecto al grupo éter, y (ii) aductos de los mismos con de 0 a 1 mol por mol de compuesto (I), de un óxido de alquilenos de fórmula  $\text{CH}_2-\overset{\text{R}_1}{\text{CH}}$  donde R<sub>1</sub> es como se definió anteriormente.

20

La invención incluye los compuestos individuales comprendidos en la fórmula anterior (I) y los susodichos aductos de los mismos, así como las mezclas de dos o más de tales compuestos y/o aductos, tales como aquellos representados por la fórmula anterior donde x



344196

5 tiene un valor promedio intermedio entre 1 y 2. De aquí en adelante las referencias a los "nuevos compuestos de la fórmula (I)" incluyen los compuestos individuales, los susodichos aductos de óxido de alquileno de los mismos y mezclas de dos o más de dichos compuestos, y/o aductos, a no ser que se indique otra cosa.

10 El término "alquileno de 2 a 6 átomos de carbono" significa una mitad hidrocarburo alifático divalente que tiene el número indicado de átomos de carbono, cuya mitad puede ser recta o ramificada. Preferiblemente dicha mitad no tiene más de 3 átomos de carbono separando las valencias. Ejemplos de alquileno son etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 2,3-butileno, 1,3-pentileno, 1,2-hexileno y semejantes.

15 Los términos "octilo" y "nonilo" significan los radicales alquilo representados por las fórmulas  $C_8H_{17}$  y  $C_9H_{19}$  respectivamente, e incluyen isómeros de cadena recta y ramificada contenidos por dicha fórmula.

20 Los nuevos compuestos de la fórmula (I) anterior poseen una variedad de propiedades útiles. Ilustrativamente, pueden ser usados, ya sea solo o en mezcla con otros polioles conocidos previamente en la materia, en la preparación de poliuretanos tanto celular como no celular. Los procedimientos empleados y las ventajas inesperadas en la facilidad de preparación y en las propiedades de los poliuretanos resultantes serán explicados más adelante en detalle. Además los nuevos compuestos (I) poseen propiedades tensioactivas que les  
25 dan utilidad como detergentes domésticos, agentes dispersantes, agentes



humectantes y semejantes. Los compuestos (I) pueden hacerse reaccionar con alrededor de 8 a alrededor de 50 moles de óxido de etileno por mol del compuesto (I), de acuerdo con el procedimiento expuesto en Patente E.U.A. 2,998,452 para producir aductos que son útiles como detergentes domésticos para trabajos pesados.

5

Los nuevos compuestos (I) son también útiles como agentes curativos de epoxi resinas de acuerdo con procedimientos conocidos en la materia; ver, por ejemplo, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol.8, pág. 302 y sig. Interscience, New York 1965. Los nuevos compuestos (I) pueden ser usados como inhibidores de la corrosión ácida de acuerdo con procedimientos bien conocidos en la materia, ver, por ejemplo Kirk-Othmer, ibid. First Edition, Vol. 9 págs. 4 a 6 y, para este propósito, las propiedades tensioactivas de los compuestos son adicionalmente útiles para promover el drenaje del líquido del baño de corrosión de los metales tratados cuando los últimos son retirados del baño de corrosión.

10

15

Los nuevos compuestos de la invención que tienen la fórmula (I) son fácilmente derivados, como se describirá más adelante, sometiendo el p-alquilfenol apropiado a la reacción de Mannich (Arch. Pharm 250, 647, 1912) con formaldehído y la dialcanolamina apropiada seguido por alquilación del amino fenol terciario resultante usando el óxido de alquileno apropiado. La formación de productos de esta naturaleza y por este procedimiento general, ha sido revelada en términos generales en la materia particularmente en relación a la formación de productos útiles tales como surfactantes,

20

25



344196

lubricantes y semejantes, ver, por ejemplo, Patentes E.U.A. -----  
2,033,092, 2,220,834, 2,363,134, 2,832,795 y 2,998,452. La patente  
británica 1,002,272 describe una clase amplia de polioles útil en la  
preparación de espumas rígidas de poliuretano, cuyos polioles se ob-  
5 tienen por una reacción Mannich implicando formaldehído, cualquiera  
de una amplia selección de fenoles y cualquiera de una amplia selec-  
ción de alcanolaminas incluyendo mono y dialcanolaminas y alcanol-  
aminas cíclicas.

Los compuestos que tienen la fórmula (I) no son especifica-  
10 mente descritos previamente en la materia ni en ninguna parte se su-  
giere que este grupo particular de compuestos posea ciertas propie-  
dades que no son compartidas por la amplia mayoría de compuestos de  
este tipo descritos hasta ahora. Por ejemplo, los compuestos de  
fórmula (I), cuando se emplean como componentes polioles en la pre-  
15 paración de espumas de poliuretano rígidas, exhiben marcadamente  
mayores velocidades de formación de espuma que los correspondientes  
compuestos específicamente descritos en la patente británica antes  
mencionada en que el grupo R está ya sea no presente en el núcleo  
fenólico o es reemplazado por un grupo metilo. La velocidad de for-  
20 mación de espuma superior de los compuestos de fórmula (I) los hace  
particularmente adecuados para usar en sistemas de rocío de espuma  
para aplicar espumas a superficies tales como tubos de metal, pare-  
des, techos y semejantes donde es necesaria la formación rápida de  
espuma para combatir la formación de hendiduras y pérdida de mezcla  
25 de espuma debido a escurrimientos.



Los compuestos (I) se distinguen de los compuestos estrechamente relacionados antes mencionados no solamente por su velocidad de formación de espuma superior sino también por sus propiedades estructurales y térmicas de las espumas resultantes. De este modo las espumas preparadas de los compuestos de fórmula (I) se caracterizan por la fuerza estructural marcadamente superior, como lo indica la conservación de la estabilidad dimensional bajo condiciones de envejecimiento frente al calor y la humedad y por la resistencia al fuego marcadamente superior que la de las espumas preparadas bajo idénticas condiciones pero usando los poliols descritos anteriormente en la materia donde el  $C_8$  y  $C_9$  alquil sustituyente es reemplazado por metilo o está enteramente ausente.

Las propiedades de los compuestos de la fórmula (I) de la invención se distinguen también en forma significativa de aquellas de los fenoles libres de los que ellos se preparan (como se describirá más abajo). Así las espumas rígidas de poliuretano preparados de los últimos compuestos son marcadamente inferiores en propiedades de integridad estructural y retardadoras de la combustión a las espumas preparadas de los correspondientes compuestos de fórmula (I), anterior. Además la velocidad de formación de espuma de los fenoles libres es excesivamente rápida y difícil de controlar en comparación con los compuestos de la invención que tienen la fórmula (I). Además la estabilidad en almacenaje de los fenoles libres difiere marcadamente de aquella de los compuestos de esta invención que tienen la fórmula (I). De este modo la viscosidad de los fenoles libres muestra un

344196

17



2280

aumento marcado e indeseable al almacenar los compuestos mientras que la viscosidad de los compuestos correspondientes de la invención permanece sin cambio substancialmente al almacenar durante periodos prolongados.

5                   Ciertos fenoles libres del tipo anterior han sido sugeridos para usar como polioles en la preparaci3n de espumas de poliuretano; ver, Amino Polyol No. 798, Ferrigno, Rigid Plastic Foams, p3g. 17, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963. Sin embargo, estos polioles fen3licos libres tienen las desventajas apuntadas anteriormente, es decir inestabilidad en conservaci3n y formaci3n de espumas de poliuretano teniendo propiedades f3sicas comparativamente pobres en contraste a aquellos preparados a partir de los polioles de esta invenci3n.

15                   Los nuevos compuestos de la invenci3n que tienen la f3rmula (I) pueden ser preparados convenientemente por el procedimiento Mannich apuntado anteriormente seguido por la reacci3n con el 3xido de alquileno apropiado. Alternativamente, ciertos compuestos que responden a la f3rmula (I) pueden prepararse por condensaci3n del fenol apropiado con una N-(hidroxialquil)oxazolidina seguida por la reacci3n del hidroxialquilaminometilfenol intermedio con el 3xido de alquileno apropiado.

20                   La preparaci3n de los compuestos (I) mediante la reacci3n de Mannich seguida por la reacci3n del hidroxialquilaminometilfenol intermedio con 3xido de alquileno es llevada a cabo en general usando procedimientos bien conocidos en el arte. La primera etapa de este

25

344196

17



proceso de dos etapas, es decir la formación del hidroxialquilamino-  
 fenol intermedio por la reacción de Mannich es llevada a cabo conve-  
 nientemente al juntar (i) el fenol apropiado HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R (II) donde  
 R es como se define anteriormente, (ii) formaldehído, y (iii) la dial-  
 canolamina apropiada HN(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-OH)<sub>2</sub> (III) bajo condiciones convenien-  
 5 temente empleadas en esta reacción; ver, por ejemplo, Reacciones Orgá-  
 nicas, 1, 303, 1942. Ventajosamente el fenol (II) y dialcanolamina  
 (III) se juntan primero de alguna manera conveniente, y se agrega el  
 formaldehído a la mezcla lentamente, ya sea fraccionada o continua-  
 10 mente, en un período de tiempo suficiente para facilitar sea contro-  
 lada convenientemente la temperatura de la mezcla de reacción.

Si se desea, los reactivos anteriores pueden juntarse en  
 presencia de un diluyente líquido inerte, por ejemplo, un diluyente  
 que no entre o interfiera en algún modo con la reacción que tiene  
 15 lugar. Ejemplo de diluentes inertes para la reacción anterior son  
 agua y alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, isopropil-  
 alcohol, butanol, alcohol butírico secundario, hexanol, octanol, dode-  
 canol y semejantes. Como es obvio para un perito en la materia la  
 elección del solvente para cada reacción particular dependerá de un  
 20 número de factores, el mayor de los cuales será la temperatura de re-  
 acción deseada.

El formaldehído puede ser agregado a la mezcla de reacción  
 en cualquiera de las formas en que éste es disponible en forma con-  
 vencional, tal como una solución acuosa del mismo (formalina) o como  
 25 paraformaldehído. El uso de la solución de formalina acuosa es parti-



cularmente conveniente cuando se usa agua como diluyente de reacción. Es empleado el paraformaldehído cuando no se usa solvente de dilución en la mezcla de reacción.

5 La temperatura de la mezcla de reacción es ventajosamente mantenida entre la zona de alrededor de 10°C a alrededor de 40°C hasta que se completa la adición de formaldehído. Después la mezcla de reacción es calentada a la temperatura en la zona de alrededor de 80°C a alrededor de 150°C y preferiblemente en la zona de alrededor de 80°C a alrededor de 120°C hasta que se complete la reacción.

10 El desarrollo de la reacción puede seguirse por una o más técnicas analíticas convencionales tales como medida del agua eliminada en la reacción, desaparición de formaldehído y aparición de los productos por métodos espectrográficos y semejantes.

15 Cuando se alcanza el punto final deseado la mezcla de reacción es tratada para separar el solvente, si es que hay, y separar cualquier exceso de formaldehído junto con el agua eliminada durante la reacción. Ventajosamente todos esos propósitos pueden conseguirse sometiendo la mezcla de reacción a destilación bajo presión reducida o técnicas convencionales semejantes. La mezcla

20 residual así obtenida puede entonces someterse sin posterior tratamiento a la hidroxialquilación para formar los compuestos (I) de la invención. Alternativamente dicha mezcla residual puede ser separada en sus componentes por técnicas convencionales tales como cromatografía en fase líquida, distribución en contracorriente,

25 cromatografía por pasaje a través de gel y semejantes. La composición



precisa del producto de reacción anterior a tal separación es una función de las proporciones relativas de los varios reactivos empleados en la mezcla de reacción inicial, el tiempo de reacción, y la temperatura. Así, cuando la proporción molar del fenol (II), formaldehído y dialcanolamina (III) es del orden de 1:1:1, el componente mayor (en el orden de 100 por ciento en peso del producto de reacción resultante) es el fenol monoaminoalquilado, es decir, el fenol libre correspondiente al compuesto de fórmula (I) donde X tiene el valor de 1.0. Cuando se aumentan las proporciones de formaldehído y dialcanolamina (III), relativas a la proporción de fenol (II), aumenta la proporción de fenol di-aminoalquilado (es decir, el fenol libre correspondiente al compuesto (I) donde x tiene un valor de 2.0) en el producto resultante. Teóricamente, el último debe ser la mayor proporción del producto de reacción cuando la proporción molar de fenol (II), formaldehído y dialcanolamina (III) han alcanzado 1:2:2. En la práctica se encuentra que la proporción relativa de formaldehído y dialcanolamina a fenol tiene que ser algo mayor que aquélla para obtener un producto de reacción conteniendo el fenol di-aminoalquilado con solamente cantidades menores del correspondiente fenol-mono-amino-alquilado y otras impurezas. Si se desea, las proporciones molares de fenol (II) a formaldehído a dialcanolamina (III) puede ser hasta de 1:4:4 para asegurar la producción máxima de fenol di-aminoalquilado. Proporciones de formaldehído y dialcanolamina en exceso a esas son indeseables desde un punto de vista económico.

25 La proporción molar de fenol (II), formaldehído y dialcanolamina (III) que es necesario emplear en la mezcla de reacción inicial

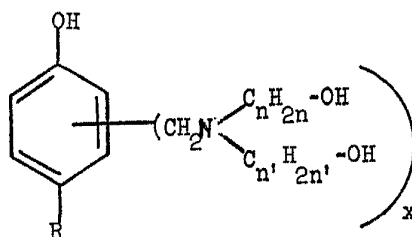


344196

17 OCT

con el objeto de obtener la mezcla dada de fenoles libres correspondientes a los compuestos de fórmula (I), puede ser determinado luego por un proceso de experimentación y tanteos. La composición del producto de reacción puede ser expresado en términos de la siguiente fórmula:

5



10

(IV)

endonde  $C_nH_{2n}$ ,  $C_{n'}H_{2n'}$ , R y x tienen el significado definido anteriormente. Cuando x tiene un valor promedio del orden 1.0 correspondiente a fenol: formaldehido: dialcanolamina en la relación molar de 1:1:1, el componente principal de la mezcla de reacción es mono(aminometileno) fenol. Cuando x tiene un valor promedio de aproximadamente 2.0 (correspondiente a fenol: formaldehido: dialcanolamina en relación molar 1:2:2) el componente principal de la mezcla de reacción es el di(aminometileno)fenol. Proporciones intermedias de fenol: formaldehido: dialcanolamina produce productos de reacción representados por fórmula (IV) en donde x tiene un valor intermedio entre 1.0 y 2.0.

15

20

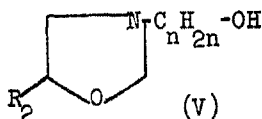
Un método alternativo de preparar aquellos compuestos de fórmula (IV) donde por lo menos uno de los grupos de  $C_nH_{2n}$  y  $C_{n'}H_{2n'}$  representa  $-CH_2-\overset{R_2}{\underset{|}{CH}}-$ , donde  $R_2$  es hidrógeno o alquilo inferior, es decir, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, y semejantes, es como sigue.



# 344196

El fenol apropiado (II) se hace reaccionar con el N-hidroxi-  
alquiloxazolidina apropiada teniendo la fórmula:

5



donde  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  tiene el significado definido anteriormente y corresponde  
 al grupo  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  en el producto deseado y  $\text{R}_2$  es definido anteriormente.  
 Los reactivos pueden mezclarse de cualquier manera deseada. Un dilu-  
 yente líquido inerte puede emplearse si se desea. Ejemplos de tales  
 10 diluyentes fueron dados anteriormente para la reacción de Mannich y el  
 mismo grupo de diluyentes puede emplearse en la presente reacción.

10

La reacción entre el fenol (II) y la oxazolidina (V) es llevada  
 a cabo ventajosamente a temperaturas elevadas tales como alrededor de  
 100° C. a alrededor de 130° C. y preferiblemente de alrededor de 100° C.  
 a alrededor de 120° C. El avance de la reacción puede seguirse por  
 técnicas analíticas adecuadas tales como siguiendo la desaparición de  
 las bandas infrarrojas características de uno o más enlaces del fenol  
 (II). La composición del producto de reacción depende de la proporción  
 de los reactivos empleados como en el caso de la reacción de Mannich.

15


El uso de proporciones equimolares de fenol (II) y oxazolidina (V)  
 da mono(aminometileno)fenol (IV;  $x = 1.0$ ) prácticamente puro mientras  
 que el uso de 1 mol de fenol (II) a 2 moles de oxazolidina (V) da  
 di(aminometileno)fenol (IV;  $x = 2.0$ ) prácticamente puro. Proporciones  
 intermedias de fenol (II) y oxazolidina (V) dan productos representados  
 20 por la fórmula (IV) donde  $x$  tiene un valor promedio intermedio entre

25



344196

1.0 y 2.0. Cuando se obtiene una mezcla de productos, dicha mezcla puede separarse en sus partes componentes por técnicas descritas y ejemplificadas anteriormente, dicha mezcla puede usarse después de separar el solvente, si hubo tal, sin posterior tratamiento como intermedio en la preparación de compuestos (I) de la invención.

La alcoxilación de los compuestos (IV), ya sean los últimos empleados como una mezcla obtenida por cualquiera de los métodos descritos anteriormente, o ya sean empleados como compuestos individuales, puede efectuarse por métodos convencionales empleados en el arte. Así el compuesto (IV) se hace reaccionar con la proporción apropiada de alquileno  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}_1$  donde  $\text{R}_1$  es como se definió anteriormente. Si se desea, la  reacción puede conducirse en presencia de un diluyente orgánico inerte. Ejemplos de diluyentes inertes adecuados son tolueno, xileno, decalín, clorobenceno, diclorobenceno, N,N-dimetilformamida, y semejantes. En general, sin embargo, es preferible llevar a cabo la reacción en ausencia de cualquier diluyente con el propósito de evitar la necesidad de separar el mismo como en una etapa final.

Ventajosamente el óxido de alquileno es agregado al fenol (IV) ya sea en forma continua o en porciones. La reacción generalmente se efectúa rápidamente en ausencia de cualquier catalizador agregado, los grupos aminos del compuesto (IV) proveen catalizadores adecuados. La reacción puede conducirse en una amplia zona de temperatura, ventajosamente de alrededor de 50° a alrededor de 150° C., y preferiblemente en la zona de alrededor de 110° C. a 130° C. Las proporciones en las que el óxido alquileno y fenol (IV) son empleados se eligen de



344196

de acuerdo con la composición deseada del producto final. Así, para obtener el compuesto (I) se requiere una proporción equimolar del óxido de alquileo a fenol (IV). Para obtener un aducto del compuesto (I) de 0 a 1 mols de óxido de alquileo por mol de compuesto (I) se requiere el uso de 1 a 2 mols, respectivamente, de óxido de alquileo por mol de fenol (IV). El primer mol de óxido de alquileo produce la alcoxilación sobre el hidroxilo fenólico del compuesto (IV). Cualquier otra proporción de óxido de alquileo puede producir la alcoxilación de cualquiera de los grupos hidroxilos en la molécula resultante.

5

10

El compuesto deseado (I) o un aducto de óxido de alquileo del mismo puede ser aislado de la mezcla de reacción por procedimientos convencionales en el arte, por ejemplo, por separación de cualquier óxido de alquileo sin reaccionar y/o solvente por destilación bajo presión reducida. La composición del compuesto (I) así obtenido corresponderá al del compuesto (IV) sometido a alcoxilación. Si el compuesto (IV) fue una mezcla de dos o más compuestos, por ejemplo, mono- y di-(aminoalquilados)fenoles, el compuesto correspondiente (I) obtenido de ellos contendrán las correspondientes proporciones de los varios fenoles alcoxilados. Cuando se emplee un compuesto único (IV) como material de partida, se obtendrá el correspondiente compuesto alcoxilado (I).

15

20

Cuando el compuesto (I) obtenido por la alcoxilación anterior es una mezcla, dicha mezcla puede separarse en sus partes componentes, si se desea, por procedimientos convencionales en el arte tales como aquéllos sugeridos anteriormente para la separación de las mezclas de correspondientes fenoles (IV). En la mayoría de los casos, sin embargo,

25



344196

la mezcla de compuestos (I) puede ser empleado como tal sin necesidad de separación de los componentes en la preparación de espumas de poliuretano como se describió anteriormente.

5 Los fenoles (II), dialcanolaminas (III), oxazolidinas (V) y óxido de alquileo empleados en la preparación de los compuestos (I) de la invención son todos bien conocidos en la materia y los métodos para su preparación son también bien conocidos en la materia.

10 Según se manifestó anteriormente, los nuevos compuestos (I) de la invención poseen propiedades valiosas que los distinguen de la amplia generalidad de compuestos semejantes hasta aquí conocidos en el arte. En particular, los nuevos compuestos (I) de la invención muestran ventajas marcadas e inesperadas sobre compuestos conocidos estrechamente relacionados cuando se usan como polioles en la preparación de espumas de poliuretano. Ilustrativamente, los fenoles libres (IV) de los cuales 15 se derivan los compuestos (I) de la invención son no solamente inestables en la conservación sino que no dan fácilmente espumas de poliuretano satisfactorias bajo las condiciones comúnmente empleadas en el arte para la fabricación de tales espumas. Además, las espumas de poliuretano, particularmente las espumas de poliuretano rígidas preparadas a 20 partir de los polioles (I) de la invención exhiben propiedades físicas superiores, particularmente en relación a la fuerza estructural y resistencia a la distorsión en envejecimiento bajo condiciones de calor y humedad cuando se comparan con las correspondientes espumas preparadas exactamente de la misma manera a partir de los polioles en los que falta 25 el substituyente R de los polioles (I), o tienen un grupo alquilo-



# 344196

inferior tal como metilo en lugar de los grupos nonilo u octilo de los polioles (I). Además, otra diferencia sobre los polioles hasta aquí conocidos en el arte, los polioles (I) de la invención exhiben tiempo de formación de espuma muy rápidos, aun en ausencia de catalizador alguno, cuando se emplean como un componente de un sistema de espuma de poliuretano. Estos tiempos de formación de espuma son tales que los polioles (I) de la invención son altamente adecuados para la preparación de espumas pulverizables. Al hacer tales espumas, la velocidad de formación de espuma debe ser tal que la formación de espuma comience antes de que la mezcla de espuma pueda ser desalojada, parcial o completamente, del sitio de aplicación por la acción de la gravedad u otras fuerzas que pueden causar escurrimiento.

En conexión a esto, debe anotarse que la velocidad de formación de espuma de los varios polioles comprendidos dentro de la fórmula (I) parecen estar relacionados con su estructura. Se ha encontrado que las mayores velocidades de formación de espuma se muestran por los polioles que tienen una composición sobre todo representada por la estructura (I) en la que x tiene un valor promedio de alrededor de 2.0 y  $C_nH_{2n}$  y  $C_{n'}H_{2n'}$ , ambos representan  $-CH_2-CH_2-$ . Las últimas composiciones son los polioles de preferencia de la invención en lo concerniente a su uso en la preparación de espumas de poliuretano pulverizables. Tales composiciones son aquéllas preparadas por alcoxilación de aquellos fenoles (IV) que fueron obtenidos al reaccionar el fenol apropiado (II), formaldehído y dietanolamina en las proporciones molares aproximadas de 1:2:2 ó por reacción de una proporción molar de dicho fenol (II) con

17 AGO



344196

2 proporciones molares de N-2-hidroxietiloxazolidina.

Además de su uso en formulaciones de espumas pulverizables, los polioles (I) de la invención pueden usarse como el componente poliol en la preparación de cualquiera de los otros tipos conocidos de poliuretano, ya sea celular y no celular. Para estos propósitos, los polioles (I) pueden usarse como componente poliol único o pueden ser mezclados con uno o más polioles ya conocidos y usados en el arte tal como aquéllos descritos y ejemplificados anteriormente. Donde se emplean tales mezclas, la proporción del compuesto (I) en dicha mezcla debe estar por lo menos en 25% en peso y preferiblemente a por lo menos 50% en peso.

En la preparación de poliuretanos de acuerdo con la invención, se emplean procedimientos convencionales y la nueva característica de este aspecto de la invención reside en el reemplazo, parcial o total, del componente poliol convencional, por un compuesto de la fórmula (I) o por una mezcla de tales compuestos. Aunque los compuestos (I) pueden emplearse en la formación de cualquier tipo de poliuretano, incluyendo poliuretanos celulares y no celulares, ellos se aplican particularmente en la preparación de productos poliuretanos celulares. De acuerdo con ello, el proceso de la invención será ilustrado con referencia a la preparación de productos celulares, pero debe entenderse que la invención no está limitada a ellos, sino que es de aplicación general en la preparación de poliuretanos de todos los tipos.

Los varios métodos para la preparación de espumas de poliuretano son bien conocidas en la materia y no necesitan discusión detallada; ver, por ejemplo, Dombrow, "Polyurethanes", Reinhold Publishing Corp.,



344196

New York, págs. 1-105 (1957); Saunders, et al., "Polyurethanes", Part I, Interscience Publishers, New York (1962).

Uno de los procedimientos más comunes consiste en reaccionar un polioliol, por ejemplo, un poliéster o poliéter, con un poliisocianato orgánico y con agua, y/u otros agentes de expansión convencionales, si fuera necesario, en presencia de catalizadores, agentes tensioactivos u otros agentes auxiliares. Este es el procedimiento denominado "one-shot". Alternativamente el polioliol puede hacerse reaccionar con suficiente poliisocianato para dar un producto de reacción intermedio que contenga grupos isocianato libres y este producto, conocido como prepolímero, puede entonces hacerse reaccionar con agua y/u otros agentes de expansión convencionales, si se desea en la presencia de un catalizador, agentes tensioactivos u otros agentes auxiliares para producir el producto en forma de espuma final. Esto es más tarde denominado proceso "prepolímero". Son conocidas muchas variaciones en el método de llevar a cabo estos procesos básicos.

Cualquiera de los poliisocianatos anteriores en el arte convencionalmente usados en la preparación de espumas de poliuretano rígidas pueden ser empleados en el proceso de la presente invención. Isocianatos ilustrativos tales son diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de dianisidina, diisocianato de tolidina, diisocianato de hexametileno, diisocianato de m-xilileno, diisocianato de 1,5-naftaleno y otros di- y poliisocianatos superiores tales como aquéllos enumerados en las tablas de Siefken, Ann. 562, 122-135 (1949). Si se desea, pueden usarse mezclas



344196

de dos o más de los isocianatos anteriores. Poliisocianatos preferidos son los productos obtenidos por fosgenación de mezclas de polifenil poliaminas enlazadas con metileno obtenidos por la interacción de formaldehído, ácido clorhídrico y aminas aromáticas primarias, por ejemplo, 5 anilina, o-cloroanilina, o-toluidina o mezclas de los mismos. Tales poliisocianatos son conocidos en la materia, por ejemplo, Patente de E.U.A. 2,683,730; 2,950,263; y 3,012,008; Patente del Canadá No. 665,495; y Patente Alemana 1,131,877. Un poliisocianato particularmente preferido de este tipo es el polimetileno polifenil isocianato disponible comercialmente bajo la marca de fábrica PAPI <sup>®</sup> 10

En forma semejante, cualquiera de los polioles anteriores en el arte convencionalmente empleados en la preparación de espumas, pueden emplearse en combinación con los polioles (I) en el proceso de la invención. Los polioles empleados convencionalmente en la preparación de espumas 15 de poliuretano tienen un número de hidroxilos entre aproximadamente 180 a aproximadamente 800. Los polioles normalmente usados para la preparación de espumas rígidas son aquéllos que tienen un número de hidroxilos entre aproximadamente 300 a aproximadamente 800.

Polioles ilustrativos que pueden ser usados en el proceso de la invención son poliéteres tales como polioxialquilen glicoles tales como 20 polioxietilenglicoles preparados por el agregado de óxido de etileno a agua, etilen glicol o dietilen glicol; polioxipropilen glicoles preparados por el agregado de óxido de 1,2-propileno a agua, propilen glicol o dipropilen glicol; oxietilenoxipropilen poliglicoles mezclados, preparados de una forma similar utilizando una mezcla de óxido de etileno y óxido 25



344196

propileno o un agregado sucesivo de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno; poliéter glicoles preparados reaccionando etilen glicol, óxido de propileno o mezclas de los mismos con dihidroxi benzenos mono- y polinucleares, por ejemplo, catecol, resorcinol, hidroquinona, or-  
5 cinol, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, bis(p-hidroxifenil)metano, y semejantes; poliéteres preparados al reaccionar óxido de etileno, óxido de propileno, o mezclas de los mismos con polioles alifáticos tales como glicerol, sorbitol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, penta-  
10 eritritol, sacarosa o glicósidos, por ejemplo, metil, etil, propil, butil, 2-etilhexil y alquil arabinósidos semejantes, xilósidos, fructósidos, glucósidos, ramnósidos, etc.; poliéteres preparados al reaccionar óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos con polioles alicíclicos tales como tetrametilolciclohexanol; polioles  
15 conteniendo un núcleo heterocíclico tal como 3,3,5-tris(hidroximetil)-5-metil-4-hidroxitetrahidropirano y 3,3,5,5-tetrakis(hidroxi-metil)-4-hidroxitetrahidropirano; o polioles conteniendo un núcleo aromático tal como 2,2,bis(hidroxifenil)etanol, pirogalol, floroglucinol, tris(hidroxifenil)alcanos, por ejem., 1,1,3-tris(hidroxifenil)etanos y 1,1,3-tris(hidroxifenil)propanos, etc., tetrakis(hidroxifenil)alcanos,  
20 por ejemplo, 1,1,3,3-tetrakis(hidroxil-3-metilfenil)propanos, 1,1,4,4-tetrakis(hidroxifenil)butanos y semejantes.

Un poliol particularmente útil para su empleo en el proceso de la invención es una mezcla poliol que comprende un aducto de poliol producido mezclando, bajo condiciones de hidroxialquilación de 2 a 20  
25 equivalentes molares de óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido



17 AGO

344196

de 1,2-butileno, o mezclas de los mismos y un equivalente de amina, de una mezcla poliamina, 100 partes de dicha mezcla de poliamina conteniendo de 35 a 90 partes de metilen dianilinas, siendo las partes restantes triaminas y poliaminas de peso molecular mayor, habiendo sido dichas metilendianilinas, triaminas y poliaminas de peso molecular mayor for-  
5 madas por condensación ácida de anilina y formaldehído. Tales polioles es-  
tán comercialmente disponibles en The Upjohn Company, Carwin Division bajo la marca de fábrica Carwinols en diversos pesos equivalentes.

Polioles poliésteres ilustrativos que pueden ser empleados en el pro-  
10 ceso de la invención son aquéllos preparados a partir de ácidos carboxí-  
licos dibásicos y alcoholes polihídricos, preferiblemente alcoholes tri-  
hídricos. Los ácidos carboxílicos dibásicos útiles en la preparación de poliésteres no tienen otros grupos funcionales conteniendo átomos de hidrógeno activos que sus grupos de ácido carboxílico. Ellos son pre-  
15 feriblemente saturados. Son adecuados ácidos tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico. También pueden ser usados anhídridos de esos ácidos. El componente o componentes poliol del poliéster son preferentemente trihídrico. Ejemplos de polioles adecuados incluye  
20 trimetiloletano, trimetilolpropano, manitol, hexanotriol, glicerina y pentaeritritol. Pueden también usarse pequeñas cantidades de alcoholes dihídricos tales como etilen glicol, dietilien glicol, 1,2-propilen glicol, 1,4-butanodiol y ciclohexanodiol. En la preparación de espuma de poliuretano rígidas se recomienda que los grupos hidroxilos del poli-  
25 éster usado sean provistos por un diol en no más de 20% aproximadamente.



344196

17

Los poliésteres anteriores son ejemplos típicos de aquéllos que pueden emplearse en el método "one-shot", pero preferentemente en los métodos de formación de espuma con prepolímero usando el proceso de la invención.

5 En la fabricación de espumas rígidas de acuerdo con el proceso de la invención es ventajoso agregar a la mezcla de reacción un poliol con enlace cruzado terminado en hidroxilo para formar la mejor red en la formación de espuma. Ventajosamente, el poliol con enlace cruzado debe tener por lo menos 3 grupos hidroxilo en la molécula y puede ser agregado a la mezcla de reacción de espuma en cualquier punto en que se agregan los otros polioles. Ejemplos de tales polioles con enlace cruzado son trimetilolpropano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, diaminas alifáticas hidroxialquiladas tales como N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxi-  
10 propil)etilenodiamina, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxi-etil)etilenodiamina, y semejantes, y productos de reacción de óxido de alquileno de azúcares tales como sacarosa y semejantes.  
15

En general, es innecesario agregar ninguno de los catalizadores convencionales a la mezcla de reacción de espuma ya que los polioles (I) se autocatalizan en virtud de los grupos amino terciarios presentes en el mismo. Cuando se usa una mezcla de poliol conteniendo una proporción menor (en el orden del 25% en peso) del poliol (I), puede ser necesario el empleo de catalizador adicional. En este caso, cualquiera de los catalizadores convencionalmente empleados en la materia para la fabricación de espumas de poliuretano pueden ser usadas; ver, por ejemplo, Saunders, et al., *ibid*, Volume I, págs. 228-232, Britain et al., *J. Applied Polymer Science* 4, 207-211, 1960.  
20  
25



344196

17

5 Tales catalizadores incluyen sales de ácidos orgánicos e inorgánicos y de derivados organometálicos de bismuto, plomo, estano, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y zirconio, así como fosfinas y aminas orgánicas terciarias. Los catalizadores preferidos para el uso en el proceso y composiciones de la invención son las aminas orgánicas terciarias de las cuales son representativas las siguientes: trietilamina, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, N-metil-morfolina, N-etilmorfolina, 10 N,N,N',N'-tetrametilguanidina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y semejantes, o mezclas de dos o más de tales aminas. La cantidad de catalizador empleada es generalmente en la proporción de alrededor de 0.1 a alrededor de 2.0% en base al peso total de los reactivos en la mezcla de reacción de formación de poliuretanos. 15

La relación de grupos de isocianato a grupos conteniendo hidrógeno activo en las mezclas de espuma de la invención está en los límites normales empleados en la producción de espumas de poliuretano. Así, dicha relación está ventajosamente en la zona de 1.50 a 0.65:1 y preferiblemente en la zona de 1.20:1 a 1:1, ya sea que el isocianato y poliol (por ej., mezcla de poliol convencional y poliol de Fórmula I) son empleados separadamente en un proceso de "one-shot" o que los dos componentes se hayan hecho reaccionar para formar un prepolímero. Cuando el poliol es altamente funcional, se usa la relación menor entre isocianato 20 al grupo hidrógeno activo. 25

344196 17



La densidad de la espuma final de los productos producidos por el proceso de la invención puede controlarse de acuerdo con métodos bien conocidos en la materia. Por ejemplo, este control puede ser realizado regulando la cantidad de agua en la mezcla de espuma o usando una combinación de agua y un agente de expansión convencional que tenga un punto de ebullición menor a 110° C. aproximadamente y preferiblemente menos de alrededor de 50° C., tal como un hidrocarburo alifático volátil o un hidrocarburo halogenado altamente volátil, por ejemplo, tricloro-monofluorometano, diclorodifluorometano, clorotrifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano y 1,1,1,4-tetrafluoro-2-clorobutano o mezclas de los mismos.

Se pueden emplear en el proceso de la invención aditivos opcionales tales como agentes dispersantes, estabilizadores celulares, surfactantes, retardadores de combustión, y semejantes que son empleados comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano rígidas. Así puede obtenerse estructura de células más finas si se usa como surfactante polímeros organosilícicos hidrosolubles. Los polímeros organosilícicos obtenidos por condensación de un polialcoxi polisilano con el monoéter de un polialquilenéter glicol en presencia de un catalizador ácido son representativos de aquellos surfactantes que pueden usarse para este propósito. El copolímero organosilícico disponible de Union Carbide Corporation bajo la marca de fábrica L-5320 es típico de tales polímeros. Otros surfactantes tales como monopalmitato de sorbitan modificado con óxido de etileno o polipropilénéter glicol modificado con óxido de etileno pueden usarse si se desea para

17 AGO



2280

344 196

obtener mejor dispersión de los componentes de la mezcla de espuma.

Se pueden agregar otros aditivos tales como materias colorantes, pigmentos, jabones y polvos metálicos y otros rellenos inertes a la mezcla de espuma para obtener propiedades de espuma especiales de acuerdo con las prácticas bien conocidas en la materia.

5

Retardadores de combustión ilustrativos que pueden usarse en las espumas de poliuretano de la invención son los compuestos fósforo orgánico altamente halogenados, tal como tris(2,3-dibromopropil)fosfato que es obtenible comercialmente bajo el nombre Firemaster T-23P, y la serie de derivados de fosforo cloro etilados disponibles bajo el nombre de Phosgard's. Un método particularmente ventajoso para aumentar las propiedades retardadoras de la combustión de los compuestos producidos por el proceso de la invención es reemplazar parte del polioliol empleado en el proceso de la invención por un polioliol conteniendo fósforo, tal como dialquil N,N-di(2-hidroxi)alquil)aminometanofosfonato, del cual es típico el compuesto obtenido comercialmente bajo el nombre Fyrol 6 y aductos de ácido fosfórico y óxido de alquilenos (ver, por ej., Patentes de E.U.A. 2,372,244; 3,094,549 y 3,099,676). La cantidad de compuesto conteniendo fósforo introducido en la espuma de la invención es generalmente tal que la espuma resultante tiene un contenido en fósforo que oscila entre 0.4 aproximadamente a 1.0% aproximadamente en peso, con el propósito de impartir un retardo adecuado en la combustión a dicha espuma. Por retardo adecuado en la combustión se entiende un grado de retardo en la combustión tal que la espuma de poliuretano muestra una capacidad de por lo menos "auto-extinguirse" en

10

15

20

25

344196



2280

5 el procedimiento ASTM D-1692-59T. En general se encuentra que se requiere la adición de menos polioliol conteniendo fósforo de lo convencional en la materia y en algunos casos polioles que no contengan nada de fósforo, para obtener un grado deseado de retardo en la combustión cuando los compuestos (I) de la invención se usan como el componente polioliol de una espuma de poliuretano. Esto representa aún otra ventaja inesperada en los polioles (I) de la invención desde que la necesidad de usar menos polioliol conteniendo fósforo es una ventaja económica de considerable significación en el costo de manufactura de espuma de poliuretano rígida.

10 Se hizo mención anteriormente acerca de la velocidad de formación de espuma muy rápida de los polioles (I) cuando se usan en la preparación de espumas de poliuretano. Un método muy conveniente de medir y comparar la velocidad de formación de espuma de varios polioles, incluyendo aquéllos de la invención, consiste en determinar "tiempo de espuma" (cream time), y tiempo de "espuma máximo" (rise time) de espumas preparadas bajo condiciones standard (por ej., igual isocianato, 15 proporciones, método de mezcla, etc.) de los diversos polioles. El "tiempo de espuma" es aquel tiempo (generalmente en segundos) después de la mezcla inicial de la composición polioliol y poliisocianato, en que la formación de gas o de núcleos de espuma aparece en la mezcla. 20 Generalmente este punto es marcado por un pronunciado cambio de color del pardo oscuro a bronceado. El "tiempo de espuma máximo" es aquél en que después de la mezcla inicial de la composición polioliol y poliisocianato, el levantamiento de la espuma ha alcanzado el tope de un 25



recipiente standard, generalmente una taza de papel encerado de 32 onzas. El "tiempo de espuma final" es aquel tiempo en que después de la mezcla inicial de polioliol y poliisocianato todo cambio de volumen ha cesado.

5 Los siguientes ejemplos describen la manera y proceso de ejecutar y usar la invención y expone el mejor modo contemplado por los inventores de llevar a cabo la invención, pero no debe considerarse como límites de la misma:

EJEMPLO I

10 Una solución de 133.19 g. (1 mol) de diisopropanolamina en 90 ml. de etanol se agregó lentamente, mientras se revolvía, a una temperatura cerca de 10° C. a una solución de 103.2 g. (0.46 mol) de p-nonilfenil en 25 ml. de etanol. La mezcla resultante se revolvió a temperatura ambiente (cerca 25° C.) mientras se agregó 85 ml. (1.05 mol) de form-  
15 lina acuosa al 37% en un período de 33 minutos. La mezcla así obtenida se dejó en reposo durante 30 minutos antes de ser calentada lentamente a reflujo y se mantuvo así durante 2 horas. La solución resultante se calentó en baño de vapor bajo una presión de cerca de 5 mm. de mercurio para separar el etanol y el exceso de formaldehido. Se en-  
20 contró que el fenol residual (242.51) tenía un equivalente de hidroxilo de 111.5.

Una porción (36.92 g.; 0.072 mol) del fenol así preparado se calen-  
tó de 125° a 130° C. con agitación mientras se agregó un total de  
5.4 g. (0.093 mol) de óxido de propileno en forma tal de mantener un  
25 suave reflujo. Cuando se completó el agregado, la mezcla de



-28-  
344196

2280

reacción se mantuvo a la misma temperatura durante 50 minutos y entonces se sometió a destilación bajo alto vacío para separar el exceso de óxido de propileno. El residuo sin destilar (40.79 g.) fue un poliol base de Mannich, en proporción molar de p-nonilfenol: 5 formaldehído: diisopropanolamina de 1:2.28:2.17, co-condensado con proporción 1 molar de óxido de propileno y teniendo un número de hidroxido de 116.

#### EJEMPLO 2

Una solución de 420.56 g. (4 mols) de dietanolamina en 500 10 ml. de etanol se agregó con agitación a cerca de 20° C. a una solución de 449.48 g. (2 mols) de p-nonilfenol (Rohm and Haas) en 500 ml. de etanol. A la mezcla resultante se agregó gota a gota en un periodo de 70 minutos, con agitación, un total de 322.5 g. (4 mols) de formalina al 37%. La mezcla así obtenida se calentó con agitación 15 bajo reflujo durante 2 horas antes de ser destilado bajo presión reducida hasta de 0.005 mm. de mercurio para separar el solvente y el formaldehído sin reaccionar. El fenol base de Mannich residual (902.55 g.) tuvo un numero de hidroxilo de 87.1 [calculado para 2,6-di-(dietanolaminometil)-4-nonilfenol = 91].

20 Una porción (565 g. : 1.24 mol) del producto anterior se calentó de 150 a 155° C. con agitación mientras se agregó un total de 75 g. (1.30 mol) de óxido de propileno en cantidad suficiente para mantener un suave reflujo. Una vez completado el agregado la mezcla se mantuvo a la misma temperatura hasta que cesó el reflujo (tiempo total 60 25 minutos). La mezcla resultante se destiló bajo alto vacío en baño de



2280

-29-  
**344196**

vapor para separar trazas de óxido de propileno. El residuo sin destilar fue un poliol base de Mannich, proporción molar de p-nonil fenol: formaldehído: dietanolamina de 1:2:2, co-condensado con - proporción 1 molar de óxido de propileno y teniendo un número de hidroxilo de 98.6 [calculado para 2,6-di(dietanolaminometil)-4-  
5 nonilfenil 2-hidroxipropil éter = 102.2].

Partes iguales de poliol base Mannich así obtenido y el poliol preparado según se describió en Ejemplo 1 fueron mezcladas y usadas en la preparación de una espuma de poliuretano rígido como sigue.  
10 Una mezcla de 100 partes en peso de poliol mezclado, 2 partes en peso de un agente de control celular co-polímero silicona-glicol hidro soluble y estabilizador de espuma (DC-201;Dow-Corning) y 37 partes en peso de triclorofluorometano (Freon-11B;DuPont) se preparó por mezcla mecánica en un recipiente recubierto de plástico standard de 32 onzas  
15 (No. 32TN6) y se agregó a eso 147 g. de PAPT<sup>®</sup> (un polimetilen poli fenil poliisocinato de peso equivalente 133; The Upjohn Company). Se comenzó inmediatamente la mezcla mecánica a alta velocidad y simultáneamente se puso en marcha un cronómetro. Se continuó la mezcla durante 10 segundos después de lo cual el recipiente se separó ligera  
20 mente del agitador y se dejó girar durante 2-3 segundos. El líquido mezclado fue entonces dejado en reposo en la taza y se anotó el "tiempo de espuma" (después de poner en marcha el cronómetro) (ver, definición anteriormente). A través del borde de la taza se colocó una lámina angosta de madera (tipo baja-lengua de madera) y se anotó el tiempo  
25 (tiempo de espuma máxima) en el cual la espuma al elevarse se puso en



17  
-30 344 196

2280

contacto con la lámina de madera. La espuma se dejó entonces levantar hasta que cesó todo cambio de volumen y se anotó el tiempo en que esto ocurrió (tiempo de espuma final).

5 La espuma resultante entonces se curó durante 72 horas a - - -  
25° C. después de lo cual se encontró tener las siguientes propiedades:

Densidad, libras por pié cubico = 2.17  
\*Compresión/ para elevar, libras  
por pulgada cuadrada = 38.0  
Fuerza/Densidad = 19.5

\*% de Cambio de Volumen a 158° F., 100% de Húmedad Relativa

10 Después de 24 horas = 3.3  
3 días = 3.9  
7 días = 5.4

\*% de Cambio de Volumen a 200° F., Húmedad Relativa Ambiente

Después de 3 días = 2.7  
7 días = 4.7

Ensayo de combustión (ASTM D 1692-59T)

15 Máximas pulgadas quemadas = 1 3/8  
Mínimas pulgadas quemadas = 1 1/8  
Clasificación = auto-extinción

Datos de velocidad de espuma:-

20 Espuma = 9 segundos  
Espuma máxima = 30 segundos  
Espuma final = 2 minutos 22 segundos

\*Todos estos ensayos conducidos según los procedimientos indicados en el manual de "Physical Test Procedures" de The Atlas Chemical Industries Inc. a menos que se indique otra cosa.

344196

17 AGO. 1967

2280

17



5 Debe hacerse notar que el procedimiento descrito anterior  
mente para determinación de tiempos de espuma, de espuma máxima, y  
de espuma final se adoptaron como método standard en determinación  
e información de tales propiedades a través de esta especificación  
incluyendo todos los ejemplos sucesivos.

EJEMPLO 3

10 Una mezcla de 220.8 g. (1 mol) de p-nonilfenol, 105 g. (1 mol)  
de dietanolamina, 81 ml. (1 mol) de formalina acuosa al 37% y 300  
ml. de etanol se preparó y se calentó con agitación en un baño  
de vapor bajo reflujo durante 3.5 horas. La mezcla resultante se  
dejó en reposo durante la noche a temperatura ambiente (cerca de 20°  
C.) antes de calentarse en un baño de vapor bajo vacío para separar  
el solvente. El residuo sin destilar (338 g.) fue un fenol base de  
Mannich de número de hidroxilo 104.9 [calculado para 2-dietanolamino  
15 metil-4-nonilfenol = 112.4].

20 Una porción (149.9 g. : 0.445 mol) del fenol así obtenido se  
calentó a 130° C. revolviendo mientras se agregó un total de 27 g.  
(0.465 mol) de óxido de propileno en una velocidad suficiente para  
mantener un suave reflujo. Cuando la adición fue completa se man  
25 tuvo la misma temperatura anterior hasta que cesó el reflujo. Se  
separó una pequeña cantidad de material volátil por destilación a  
115° C. y 10 mm. de presión de mercurio aproximadamente. El residuo  
fue un poliol base Mannich líquido amarillo limpido, de proporción  
molar de p-nonilfenol: formaldehído: dietanolamina de 1:1:1, co-con  
densado con una proporción molar de óxido de propileno y teniendo un



número de hidroxilo de 133.8 [calculado para 2-dietanolaminometil-4-nonilfenil 2-hidroxiopropil éter = 131.6].

5 Usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2 fueron preparadas espumas de poliuretano rígido a partir del fenol base Mannich intermedio anterior y el poliol base Mannich final. Los reactivos y proporciones (partes en peso) se muestran en la Tabla I que se ve más adelante junto con los detalles de la velocidad de espuma y las propiedades físicas de las espumas resultantes.

10 Estos resultados muestran que la espuma (3A) preparada a partir del fenol Mannich intermedio fue marcadamente inferior en estabilidad estructural (como se evidenció por el cambio de volumen por envejecimiento húmedo) y las propiedades de retardo de combustión a la correspondiente espuma (3B) preparada del poliol base correspondiente Mannich mismo. Más adelante, las características de velocidad de espuma del último fueron altamente satisfactorias mientras que 15 aquellas del correspondiente fenol fueron excesivamente rápidas.

EJEMPLO 4

20 Una mezcla de 220.8 g. (1 mol) de p-nonilfenol y 421 g. (4 mols) de dietanolamina en 600 ml. de alcohol etílico se revolvió mientras se agregó 330 g. (4 mol) de solución de formalina al 37% con enfriamiento para mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 20° C. Después de completar el agregado la mezcla se calentó bajo reflujo durante 2 horas 25 minutos antes de destilar para separar el solvente y otros volátiles bajo presión reducida. El residuo (688 g.)

344196

17 AGO

2280



TABLA I

		<u>Espuma 3A</u>	<u>Espuma 3B</u>
	Fenol base Mannich (intermedio)	100	---
5	Poliol base Mannich final	---	100
	DC-201	2	2
	Freon 11-B	36	32
	PAPI <sup>®</sup>	139	109
	Densidad, libras por pié cúbico	1.94	1.29
10	Compresión//para elevar, libras por pulgada cuadrada	33.0	12.9
	Fuerza/Densidad	17.0	10.0
<p>% de Cambio de Volumen a 158° F., Húmedad Relativa 100%</p>			
15	Después de 24 horas	+ 6.4	+ 0.9
	3 días	---	+ 1.2
	7 días	+ 9.4	+ 0.9
<p>% de Cambio de Volumen a 200° F., Húmedad Relativa Ambiente.</p>			
	Después de 3 días	+ 2.0	+ 0.8
	7 días	+ 3.3	+ 1.6
<p>Ensayo de Combustión (ASTM D-1692-59T)</p>			
20	Máximas pulgadas quemadas =	1 1/4	7/8
	Mínimas pulgadas quemadas =	1 1/8	11/16
	Clasificación =	auto-extinción	incombustible
<p>Datos de velocidad de espuma:-</p>			
	Espuma (segundos) =	4	6
	Espuma máxima (segundos) =	10	21
	Espuma final (min:seg) =	1-29	1-49



fue un fenol base Mannich de número de hidroxilo 82.7 [calculado para 2,6-di(dietanolaminometil)-4-nonilfenol = 91].

5 Una porción del producto anterior es co-condensado con una proporción equimolar de óxido de propileno, usando el procedimiento descrito en Ejemplo 1, para obtener el correspondiente poliol base Mannich, proporción molar de p-nonilfenol: formaldehído: dietanolamina de 1:4:4, co-condensado con proporción 1 molar de óxido de propileno.

EJEMPLO 5

10 Una mezcla de 224.8 g. (1 mol) de p-nonilfenol y 213.6 g. (2 mols) de dietanolamina en 400 ml. de etanol se revolvió y mantuvo de 10 a 15° C. mientras se agregó 167 g. (2 mols) de solución de formalina al 37% en un período de 30 minutos. La mezcla resultante se calentó bajo reflujo durante 3 horas. Una mitad (en volumen) del producto resultante se destiló bajo presión reducida para separar el  
15 solvente y dejar como residuo 229.7 g. de fenol base Mannich.

Una porción (112.6 g.) del fenol anterior se calentó de 120° a 135° C. mientras se agregó un total de 15.3 g. de óxido de propileno a una velocidad suficiente para mantener un suave reflujo. Después que se hubo agregado todo el óxido de propileno la temperatura  
20 de la mezcla de reacción se mantuvo en la zona anterior hasta que cesó el reflujo. La mezcla resultante se destiló bajo vacío para separar el exceso de óxido de propileno. El residuo sin destilar (125.4 g) fue un poliol base Mannich, de proporción molar de p-nonilfenol: formaldehído: dietanolamina de 1:2:2, co-condensado con proporción  
25 1 molar de óxido de propileno.

344196

17 AGO 2280



Muestras del fenol base Mannich anterior y del poliol co-condensado se mantuvieron a temperatura ambiente (cerca de 25° C.) y la viscosidad de dichas muestras se midió (Fenske) a intervalos de aproximadamente dos semanas en un periodo de 7.5 meses. Medidas de viscosidad en el fenol se hicieron a 90° C. y en el poliol co-condensado a 80° C. Los resultados se muestran en la Tabla II que sigue.

TABLA II

10

Viscosidad (centiestokios)

	<u>Tiempo transcurrido</u>	<u>Fenol</u>	<u>Fenol co-condensado</u>
	0	129.5	329
	14 días	200	326
	32 días	232	325
15	48 días	252	332
	80 días	283	337
	115 días	377	345
	150 días	416	343
	189 días	462	357
20	232 días	491	359

Los resultados anteriores muestran que la viscosidad del fenol co-condensado aumentó solamente 9% después de dejar en reposo a temperatura ambiente (25° C.) durante 232 días mientras que el fenol no condensado incrementa 280% después de dejar en reposo a temperatura ambiente (25° C) por 232 días.

25



344196

EJEMPLO 6

El siguiente poliol no se haya dentro del objeto de la invención y es típico de aquellos descubiertos anteriormente en la materia. Fue hecho para propósitos de comparación con espumas hechas de acuerdo con la invención.

5

Una mezcla de 108.1 g. (1 mol) de p-cresol y 210 g. (2 mols) de dietanolamina en 340 ml. de etanol se mantuvo a 20° C. revolviendo mientras se agregó un total de 162 g. (2 mols) de solución de forma lina al 37% en un periodo de 20 minutos. La mezcla resultante se calentó bajo reflujo en un baño de vapor durante 3 horas 20 minutos antes de ser destilado bajo presión reducida para separar el solvente. El residuo sin destilar (339 g.) fue un fenol base Mannich derivado de p-cresol y tuvo un número de hidroxilo de 66 (valor teórico para 2-dietanolaminoetil-p-cresol = 68.5). Una espuma de poliuretano pre parada del fenol anterior usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2 no estrió bien.

10

15

Una porción (100 g.) del fenol anterior se calentó a 140° C. revolviendo mientras se agregó un total de 18 g. de óxido de propi leno a una velocidad suficiente para mantener un reflujo suave. Des pués de completar el agregado la temperatura anterior se mantuvo hasta que ceso el reflujo después de lo cual el exceso de óxido de propileno se separó bajo vacio. El residuo sin destilar (118.1 g.) fue un poliol base Mannich, de proporción molar de p-cresol: formaldehido: dietanol amina de 1:2:2, co-condensado con 1 proporción molar de óxido de pro pileno, y teniendo un número de hidroxilo = 80.6 [teórico para 2,6-

20

25



344196

di(dietanolaminometil)-p-cresol = 80].

Se preparon espumas del polioli base Mannich anterior y del correspondiente polioli de la invención basado en p-nonilfenol y preparado según se describió en Ejemplo 2. Los reactivos y proporciones de los mismos (partes en peso ) empleados para hacer las espumas estan expuestos en la Tabla III; el procedimiento de fabricación de la espuma es el expuesto en el Ejemplo 2. La propiedades físicas (determinadas usando los ensayos expuestos en Ejemplo 2) de las dos espumas son tambien expuestas en la Tabla III.

10

TABLA III

	<u>Espuma 6A</u>	<u>Espuma 6B</u>
Poliol en base a p-nonilfenol (Ej. 2)	---	100
Poliol en base a p-cresol (Ej. 6)	100	---
DC-201	2	2
15 Freon 11-B	42	38
PAPI <sup>®</sup>	177	149
Densidad, libras por pié cúbico	2.09	2.11
Compresión//para elevar, libras por pulgada cuadrada	24.5	42.7
Fuerza/Densidad	11.7	20.2
20 % Cambio de Volumen a 158° F., Húmedad Relativa 100%		
Después de 24 horas	0.4	2.9
3 días	0.3	3.2
7 días	2.9	4.3
% Cambio de volumen a 200° F., Húmedad Relativa Ambiente		
Después de 3 días	-1.5	0.93
7 días	-1.1	2.1
25		



344196

TABLA III (Continuación)

ASTM 1692-59T (Ensayo de Combustión)

Pulgadas máximas quemadas	1 3/8	3/4
Pulgadas mínimas quemadas	1	-
Clasificación	auto-extinguible	incombustible

5 Los anteriores resultados muestran una muy marcada superioridad en las relaciones entre la fuerza de compresión y fuerza a densidad lo mismo que una marcada diferencia en las propiedades del retardo de combustión entre las espumas 6A y 6B. La espuma 6B, preparada a partir del poliol base Mannich de la invención es marcadamente superior en las propiedades anteriores en comparación con la Espuma 6A preparada según el arte anterior a partir de poliol base Mannich.

10

EJEMPLO 7

15

Se prepararon espumas de poliuretano rígido, usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2, usando como componente poliol en un caso (Espuma 7A) el poliol base Mannich preparado como se describió en Ejemplo 2 y, en el segundo caso (Espuma 7B), un poliol preparado de la misma manera pero utilizando fenol (ver, Patente Británica - 1,002,272, Ejemplo 1) en lugar de p-nonilfenol. Los ingredientes y proporciones (partes en peso) empleados en las espumas se ven en

20 Tabla IV junto con detalles de propiedades físicas (determinadas por el procedimiento expuesto en Ejemplo 2) de dichas espumas. Se verá que, la fuerza de compresión y la relación de fuerza a densidad son marcadamente superior en el caso de la Espuma 7A preparado del poliol de la invención.



344196

TABLA IV

	<u>Espuma 7A</u>	<u>Espuma 7B</u>
Poliol de Ejemplo 2	100	---
Poliol de fenol	---	100
L-520*	7	7
Freon 11-B	52	50
PAPI®	155	143
Tiempo de espuma máxima (segundos)	69	81
Densidad, libras por pié cúbico	1.64	1.73
Compresión//para elevar, libras por pulgada cuadrada	29.4	14.1
Fuerza/Densidad	18.0	8.1

\*Estabilizador de espuma Organosilicona: Union Carbide.

10 EJEMPLO 8

Una mezcla de 110.5 g. (0.5 mol) de p-nonilfenol y 58.5 g. (0.5 mol) de N-(2-hidroxietil)oxazolidina se calentó a 115° C. y luego se mantuvo a 100° ± 4° C. durante 5.5 horas. El producto resultante se enfrió a temperatura ambiente y subsiguientemente se calentó de 15 160 a 175° C. durante 5 horas. Se obtuvo así fenol base Mannich (2-dietanolaminometil-p-nonilfenol) teniendo un número de hidroxilo de 113.5.

Una porción (107.7 g.) del fenol anterior se calentó a 140° C. con agitación mientras un total de 19.4 g. de óxido de propileno se agregó a velocidad suficiente para mantener un suave reflujo. Cuando 20 se completó la adición la temperatura se mantuvo a la del valor anterior hasta que el reflujo cesó. En este punto la mezcla se mantuvo bajo vacío para separar el exceso de óxido de propileno. El residuo sin destilar (126 g.) fue polioliol base Mannich, relación molar de p-



nonilfenol a N-(hidroxietil)-oxazolidina de 1:1, co-condensado con proporción 1 molar de óxido de propileno; número de hidroxilo 127.2.

EJEMPLO 9

5 Una mezcla de 221.0 g. (1 mol) de p-nonilfenol y 234 g. (2 mol) de N-(2-hidroxietil)oxazolidina se revolvió y calentó a  $125 \pm 2^\circ$  C. durante 6 horas. El producto de reacción fue fenol base Mannich que tuvo un número de hidroxilo de 96.7 correspondiente a 2,6-di(di etanolaminometil)-4-nonilfenol.

10 Una porción (234 g.) del fenol anterior se calentó a  $140^\circ$  C. revolviendo mientras se agregó un total de 29.8 g. de óxido de propileno a velocidad suficiente para mantener un suave reflujo. Cuando la adición fue completa se mantuvo el calentamiento a la temperatura anterior hasta que cesó el reflujo. Al final de este tiempo la mezcla se mantuvo bajo vacío para separar materias volátiles. El residuo (260.8 g.) fue poliol base Mannich, de relación molar p-nonilfenol: N-(2-hidroxietil)oxazolidina de 1:2, co-condensado con proporción 1 molar de óxido de propileno; número de hidroxilo 99.4.

15

EJEMPLO 10

20 Una mezcla de 221.0 g. (1 mol) de p-nonilfenol y 152 g. (1.3 mol) de N-2-hidroxietiloxazolidina se calentó a  $125^\circ$  C. (temperatura de baño) durante 3 horas. Se obtuvo así un fenol base Mannich teniendo un número de hidroxilo de 104.75.

25 Una porción (200 g.) del fenol anterior se calentó de  $140$  a  $141^\circ$  C. mientras se agregó 33 g. de óxido de propileno a velocidad



5 suficiente para mantener un suave reflujo. La mezcla resultante se mantuvo bajo vacio para separar las materias volatiles. El residuo sin destilar (229.75 g.) fue poliol base Mannich, con relación molar de p-nonilfenol a N-(2-hidroxietil)oxazolidina de 1:1.3, co-condensado con proporción 1 molar de óxido de propileno, número de hidroxilo 116.75.

10 Se preparan espumas de poliuretano rígido, usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2, a partir de polioles de base Mannich preparados según se describió en Ejemplos 8, 9, y 10. Los ingredientes de espuma y proporciones de aquellos se exponen en la Tabla V junto con detalles de la velocidad de espuma y propiedades físicas usando métodos expues-

tos en Ejemplo 2 de dichas espumas. Se verá que cada poliol dió excelentes velocidades de espuma y espumas de alta calidad.

15 EJEMPLO 11

Usando el procedimiento expuesto en Ejemplo 2, pero reemplazando dietanolamina por diisobutanolamina, dipentanolamina, di(3-hexanolamina) y N-(2-hidroxietil)-N-(2-hidroxipropil)amina, se obtienen los correspondientes fenoles base Mannich intermedios y los polioles base Mannich (p-nonilfenol: formaldehído: alkanolamina, relación 1:2:2) de la invención obtenidos por co-condensación de fenoles intermedios con óxido de propileno.

20 De la misma manera usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 pero reemplazando óxido de propileno por óxido de 1,2-butileno en la segunda etapa se obtiene el correspondiente óxido de butileno

25





co-condensado con fenol base Mannich.

EJEMPLO 12

5 Usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2 pero reemplazando p-nonilfenol por la correspondiente proporción molar de p-octilfenol se obtiene el correspondiente poliol base Mannich derivado p-octilfenol teniendo p-octilfenol: formaldehido: alkanolamina en relación de 1:2:2 y co-condensado con proporción 1 molar de óxido de propileno.

EJEMPLO 13

10 Usando el procedimiento descrito en Ejemplo 9, pero reemplazando N-(2-hidroxietil)oxazolidina por  $\beta$ -(2-hidroxipropil)-5-metiloxazolidina, se obtiene 2,6-di[di(2-hidroxipropil)aminometil]-4-nonilfenol y el correspondiente 2-hidroxipropil éter del mismo.

EJEMPLO 14

15 Usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2, pero usando dos veces la cantidad de óxido de propileno en la etapa de co-condensación, se obtiene el correspondiente poliol base Mannich, con proporción molar de p-nonilfenol: formaldehido: dietanolamina de 1:2:2, co-condensado con proporción 2 molar de óxido de propileno.

20 En forma similar, usando el procedimiento descrito en Ejemplo 2, pero usando 100 g. de óxido de propileno en la etapa de co-condensación, se obtienen el correspondiente poliol base Mannich, proporción molar de p-nonilfenol: formaldehido: dietanolamina de 1:2:2, co-condensado con proporciones 1.33 molar de óxido de propileno.



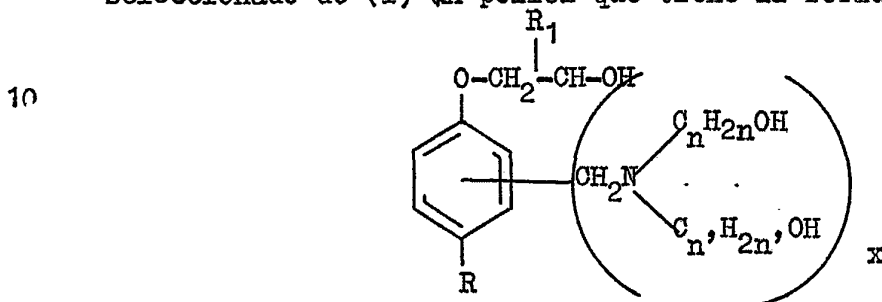
N O T A.-

344196

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la preparación de un poliuretano celular por reacción de un poliisocianato y un poliol bajo condiciones productoras de espuma, caracterizado en que dicho poliol es seleccionado de (i) Un poliol que tiene la fórmula:



15 en donde R es seleccionado de la clase compuesta de octilo y nonilo, R<sub>1</sub> es seleccionado de la clase compuesta de metilo y etilo, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> y C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, representa alquileo de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive, x es un número que tiene un valor promedio de 1 a 2, y en donde los sustituyentes en el núcleo bencénico, distintos a R<sub>1</sub>, se hallan en posición orto respecto a el grupo éter y (ii) aductos de los últimos polioles con de 0 a 1 mol, por mol de dicho poliol, de un óxido de alquileo CH<sub>2</sub>-CH-R<sub>1</sub> en donde R<sub>1</sub> es como se definió anteriormente.

2.- Procedimiento para la preparación de un poliuretano celular.

25 Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de cuarenta y cuatro hojas foliadas.

Madrid, a 17 AGO. 1967

CARLOS ROEB  
P.P.