

345196



345196

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO	una PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	THE UPJOHN COMPANY, (Sociedad norteamericana)
RESIDENCIA Y DOMICILIO	301 Henrietta Street Kalamazoo Michigan (U.S.A.).
<input type="checkbox"/> OBJETO	"PROCEDIMIENTO PARA QUE UN COMPONENTE DE POLIOL RESULTE ESTABLE EN LA CONSERVACION".
INVENTORES:	HAROLD EUGEN REYMORE, de nacionalidad norteamericana) ADHAN ABDUL SAYIGHI, de nacionalidad norteamericana.
PRICRIDAD:	Solicitud patente U.S.A. Serial nº 580.615, del 20 de Septiembre de 1966.

**POOR
QUALITY**

1893



2211

-2-
345196

5 Esta invención se refiere a la estabilización de la actividad de ciertos catalizadores para la preparación de poliuretanos y más particularmente se relaciona con la estabilización de catalizadores amina terciaria cuando estos últimos se almacenan en mezcla con mezclas de poliol conteniendo fósforo y con las composiciones estabilizadas así producidas.

10 Las nuevas composiciones de la invención consisten en una mezcla estable a la conservación de catalizador poliuretano y poliol conteniendo fósforo, cuya mezcla se adapta para su uso en la síntesis de uretanos retardadores de la combustión y comprende (a) un poliol seleccionado de la clase compuesta de polioles poliéter y polioles poliéster que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 300 a aproximadamente 800, (b) un aducto óxido de alquileno-ácido fosfórico, (c) un catalizador amina terciaria para la reacción y un grupo isocianato con hidrógeno activo y (d) 15 como estabilizador de la mezcla, de aproximadamente 1% a aproximadamente 6% en peso, basado en el peso total de los compuestos (a) y (b) de una segunda amina terciaria que tiene menos de la mitad de la actividad catalítica y valor pKa aproximado en ± 2.5 unidades de dicho catalizador amina terciaria. 20

25 La preparación de poliuretanos, ya sea celular y no celular por reacción de poliisocianatos con hidrógeno activo conteniendo materiales tales como polioles, poliaminas y semejantes, es bien conocida en la materia; ver por ejemplo, Saunders y col. Polyurethanes, Chemistry and Technology Part II, Interscience -



Publishers, New York, N.Y., 1964. Es también bien conocido que la incorporación de compuestos conteniendo fósforo en dichos poliuretanos imparte retardo en la combustión a los últimos o aumenta las propiedades retardadoras de la combustión inherentes del mismo; -
5 ibid, págs. 47 a 48 y 200. Un grupo de polioles conteniendo fósforo que son frecuentemente usados en la producción de poliuretanos retardadores de la combustión, son los aductos de ácido fosfórico y óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, epiclorohidrina y semejantes. Tales productos se ejemplifican en las Patentes de E.U.A. 2,372,244, 3,094,549 y
10 3,099,676.

Es práctica común en el arte del poliuretano de comercializar los varios componentes necesarios para producir cualquier tipo en particular de poliuretanos celular o no celular y dejar al
15 cliente mezclar dichos componentes como y cuando se desee para producir el poliuretano terminado. En forma clara, es ventajoso, desde el punto de vista de la facilidad y costo del envasado y comercialización, el reducir a un mínimo el número de componentes que necesitan ser conservados separadamente antes de la formación de poliuretano. Esto se realiza generalmente mezclando junto y envasando
20 en un envase único aquellos componentes que son compatibles y se conservan en mezcla estable uno con el otro. Idealmente es sólo necesario usar dos recipientes para almacenar los componentes de un sistema poliuretano. Un recipiente contiene el componente poliisocianato. El segundo recipiente contiene una mezcla de poliol -
25

4-
345 196



2211

(o polioles si se usa más de uno), el catalizador y cualesquiera otro coadyuvante tal como surfactantes, retardadores de la combustión y agentes de expansión (en el caso de espuma).

5 Se han encontrado dificultades en obtener un envase único
conteniendo todos los componentes polioliol y aditivos en tales sistemas
cuando en dicho componente polioliol se incluye un catalizador -
amina terciaria en combinación con un polioliol conteniendo fósforo que
es un aducto óxido de alquilenol-ácido fosfórico. Hasta ahora una -
combinación tal ha probado ser inestable a la conservación, puesto
10 que el catalizador amina terciaria pierde lentamente su actividad.
La inestabilidad de tal mezcla es particularmente marcada cuando -
en la mezcla hay agua presente. La inactivación del catalizador a
la conservación bajo las condiciones anteriores, se manifiesta en un
número de formas. Cuando la mezcla polioliol conteniendo el cataliza-
15 dor se emplea esencialmente en la preparación de un poliuretano, -
la inactivación del catalizador conduce a un aumento en el tiempo -
de reacción sobre el previsto en base a la cantidad de catalizador
inicial incorporado a la mezcla. En el caso de formación de siste-
mas celulares este fenómeno resulta en un aumento indeseable de la
20 velocidad de elevación de la espuma, la estructura celular resultan-
te es más gruesa que la esperada y no es uniforme, la densidad de
espuma es mayor que la esperada y en el caso de espumas rígidas, la
capacidad de aislación térmica de la espuma resulta inferior a la
esperada.

n25

El descenso en la actividad catalítica de las mezclas

345196



2211

5 catalizador-poliol almacenadas, puede superarse por adición de más catali-
zador a la mezcla antes de usarse. Sin embargo, un procedimiento tal
no sólo anula todo el objeto de tener un número mínimo de componen-
tes separados que necesitan mezclarse antes de usar, sino también -
5 requiere una considerable cantidad de experimentación para determinar
la cantidad precisa de catalizador adicional a usarse. La necesidad
de hacer tal ensayo inmediatamente antes de usar el sistema niega -
enteramente la conveniencia inicial de tener un número mínimo de com-
ponentes que requieren solamente la simple mezcla al tiempo de usar-
10 se.

Hemos descubierto ahora que las dificultades pre-
viamente encontradas en proveer un componente polioliol que consista en
mezclar un catalizador amina terciaria y un aducto óxido de alquile-
no-ácido fosfórico, puede vencerse de una manera simple pero inespe-
15 rada. Así hemos encontrado que la incorporación en la mezcla nor-
malmente inestable de catalizador amina terciaria y aducto de óxido
de alquileno-ácido fosfórico, de una segunda amina terciaria (en ade-
lante llamada la "amina estabilizadora") que tiene un grado mucho me-
nor de actividad catalítica en la reacción isocianato-hidrógeno ac-
20 tivo que el catalizador amino terciario y el cual tiene un pKa que
difiere del catalizador amino terciario en un factor menor de apro-
ximadamente ± 2.5 unidades.

El requisito de que la amina estabilizadora tiene una ac-
tividad catalítica de grado inferior que el catalizador amina ter-
25 ciaria presente en la mezcla a estabilizarse, significa que la ac-

-6-
345196



19 SEP. 1967
2211

5 tividad catalítica del catalizador amina terciaria en la reacción isocianato-hidrógeno activo, es por lo menos 2 veces y preferiblemente por lo menos 4 veces mayor que la de la amina estabilizadora. La comparación de la actividad catalítica de las varias aminas terciarias en cuestión, puede determinarse por técnicas standard: por ejemplo, por comparación de su actividad relativa en catalizar la reacción entre isocianato de fenilo y 1-butanol, bajo condiciones standard como se describe por J. Burkus, J. Org. Chem. 26, 779, - 1961.

10 La segunda característica requerida de la amina estabilizadora es que tenga un valor de pKa que difiera de aquel de la amina terciaria por un factor no mayor de ± 2.5 unidades, aproximadamente. Preferiblemente, pero no esencialmente, el pKa de la amina estabilizadora es mayor que aquel del catalizador de la amina terciaria.

15 Aminas terciarias poseyendo suficiente actividad como catalizadores en la reacción de grupos isocianatos con átomos de hidrógeno activo que sean de valor práctico como catalizadores en sistemas de formación de poliuretanos, son bien conocidos y bien reconocidos en la materia. Ejemplos de tales catalizadores amina terciaria, son trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina, -
20 N,N,N',N'-tetraetiletlenodiamina, N-metilmorfolina, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, N,N,N',N'-tetrametil-1, 3-butanodiamina, 1,2,4-trimetilpiperazina, y trietilenodiamina (1,4-diaza[2,2,2]bicycloocta-
25 no). La actividad de estas aminas terciarias varía ampliamente y -

345196



1957

2211

5 no se relaciona aparentemente a su estructura química. Por ejemplo, la trietilenodiamina y la 1,2,4-trimetilpiperazina son catalizadores relativamente rápidos; la 1,1,3,3-tetrametilguanidina es relativamente rápida inicialmente, pero la actividad disminuye a medida que la reacción avanza. La trietilamina es intermedia en actividad catalítica. La N-metilmorfolina y N-etilmorfolina son catalizadores relativamente suaves (lentos).

10 Cualquiera de los catalizadores amina terciaria conocidos anteriormente en la materia, pueden formar parte del catalizador amina terciario presente en las composiciones polioliol que se establecen de acuerdo con la presente invención. La elección de la amina estabilizadora a usarse en cualquier ejemplo en particular se rige por las propiedades del catalizador amina terciario en particular, en la mezcla a estabilizarse. Así las diferencias en la actividad catalítica y en el pKa entre el catalizador amina terciario y la amina estabilizadora, deben estar entre los límites expuestos anteriormente. De este modo será evidente que no será posible dar una lista de aminas estabilizadoras que sean universalmente eficaces, es decir, que puedan usarse para estabilizar cualquier y todos los catalizadores aminas terciarias. Ciertas aminas terciarias que son eficaces como agentes estabilizadores respecto a catalizadores amina terciaria que tienen comparativamente alta actividad, serán relativamente ineficaces para estabilizar catalizadores amina terciarias que tienen un grado inferior de actividad de manera que la diferencia en el grado de actividad entre el catalizador amina terciaria-

15

20

25



SET 1967

2211

345196

rio y la amina estabilizadora es menor que el límite inferior expues-
to anteriormente.

5 Además, como se apreciará por un perito en la materia, una
amina terciaria que presenta una actividad relativamente baja, pero
útil en la catálisis de la reacción isocianato-hidrógeno activo, -
puede bajo ciertas circunstancias, cumplir la función de una amina
estabilizadora y bajo otras circunstancias cumplir la función de ca-
talizador amina terciaria que se ha de estabilizar.

10 Por ejemplo, la N-metilmorfolina es un catalizador que tie-
ne relativamente baja actividad catalítica que es comúnmente usado -
como catalizador en sistemas de poliuretano tales como aquellos des-
tinados a producir espumas flexibles expandibles en agua. Las com-
posiciones poliol que forman parte de este catalizador en asociación
15 con un aducto de óxido de alquileo-ácido fosfórico, pueden ser es-
tabilizadas de acuerdo con esta invención por el uso de una amina -
estabilizadora tal como N-metil-N-(2-etilhexil)-ciclohexilamina que
posteriormente presenta una actividad catalítica valuada como 0.16
cuando se ensaya de acuerdo con el método de Burkus, supra y un pKa
de 9.6; las cifras correspondientes para N-metilmorfolina son 1.0 y
20 7.41. Por otra parte, la N-metilmorfolina puede usarse por si misma
como amina estabilizadora, de acuerdo con la invención, respecto a
un catalizador amina terciaria tal como trietilenodiamina que tiene
una actividad catalítica estimada como 23.9 en el método de Burkus,
supra y un pKa 5.4.

25 Teniendo en mente que (a) la anterior discusión en lo re-



345196

ferente a la posibilidad que ciertas aminas terciarias puedan actuar como aminas estabilizadoras bajo ciertas circunstancias y como catalizadores amina terciaria bajo otras circunstancias y (b) que la actividad catalítica relativa y la basicidad del catalizador amina terciaria a ser estabilizado y la amina estabilizadora deben estar comprendidas dentro de los límites expuestos anteriormente, la siguiente lista es representativa, pero no limitante de aminas terciarias que pueden emplearse como agentes estabilizadores de acuerdo con la invención. La estimación de la actividad catalítica determinada usando el método Burkus, anterior, junto con el pKa de cada una de las aminas estabilizadoras se dan con fines de referencia.

	<u>Amina estabilizadora</u>	<u>Actividad catalítica</u>	<u>pKa</u>
	N,N-dietilciclohexilamina	0.70	10.0
15	N-metil-N-(2-etilhexil)ciclohexilamina	0.16	9.6
	N-metilmorfolina	1.00	7.41
	N-etilmorfolina	0.68	7.70
	Morfolinoacetato de etilo	0.21	5.20
	Dimorfolinometano	0.075	7.40
20	Piridina	0.25	5.29

La cantidad de agente estabilizador que es necesario emplear de acuerdo con la invención, está generalmente dentro del límite de aproximadamente 1% a aproximadamente 6%, basado en el peso total de polioles en la mezcla. Las concentraciones en el extremo mayor del límite anterior son generalmente necesarias en el caso de



10
345 196

2211

componentes poliol que tienen una combinación de aducto óxido de alquileno-ácido fosfórico y catalizador amina terciaria y contienen agua como agente de expansión.

5 Los aductos óxido de alquileno-ácido fosfórico formadores de polioles conteniendo fósforo que, en combinación con un catalizador amina terciaria, se estabilizan de acuerdo con la invención, son aquellos bien conocidos en la materia; ver, por ejemplo, las antes -
mencionadas Patentes E.U.A. 2,372,244, 3,094,549 y 3,099,676. Dichos aductos se preparan por reacción de un ácido fosfórico, generalmente
10 uno conteniendo de aproximadamente 72.4% P_2O_5 (es decir, ácido fosfórico 100%) a aproximadamente 78% P_2O_5 (ácido fosfórico 106%) o aún -
mayor, con un óxido de alquileno tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y semejantes. El óxido de etileno
es generalmente empleado en una cantidad en exceso de aquel requeri-
15 do teóricamente para reaccionar con todo el hidroxilo libre y las mitades anhídrido (si hubiera alguno) en el ácido fosfórico de partida. Los aductos de ácido fosfórico y óxido de propileno son aquellos más
comúnmente usados en la materia y típico de tales aductos es aquel
que consiste de 1 mol de ácido fosfórico al 105% y aproximadamente
20 5.8 moles de óxido de propileno.

En ciertos casos el aducto ácido fosfórico-óxido de alquileno, es el único poliol presente en la composición que se estabiliza de acuerdo con la invención. Generalmente hablando, sin embargo, el aducto ácido fosfórico-óxido de alquileno está presente en mezcla
25 con uno o más polioles convencionales que no contienen fósforo. - -



167

2211

-11-

345196

Dichos polioles que no contienen fósforo pueden ser cualquiera de aquellos comúnmente empleados como componente poliol en la preparación de poliuretanos. Tales polioles generalmente tienen un número de hidroxilo en la zona de aproximadamente 300 a 800 e incluyen polioles de poliéter y poliéster que tienen un promedio de funciones de aproximadamente 2 a aproximadamente 8.

Policoles ilustrativos que pueden usarse en el proceso de la invención son poliéteres tales como polioxialquilenos glicoles, por ejemplo, los polioxietileno glicoles preparados por la adición de óxido de etileno a agua, etileno glicoles o dietileno glicol; polioxipropileno glicoles preparados por la adición de óxido de 1,2-propileno a agua, propileno glicol o dipropileno glicol; oxietilenoxipropileno poliglicoles mezclados preparados en forma similar utilizando una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno o una adición en secuencia de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno; poliéster glicoles preparados por reacción de óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos con dihidroxibenzenos mono y polinucleares, por ejemplo, catecol, resorcinol, hidroquinona, orcinol, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, bis(p-hidroxifenil)metano y semejantes; poliéteres preparados reaccionando óxido de etileno, óxido de propileno, o mezclas de los mismos con polioles alifáticos tales como glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, sacarosa o glicósidos, por ejemplo, metil, etil, propil, butil y 2-etilhexil y semejantes alquil arabinósidos, xilósidos, fructósidos, glucósidos, ramnósidos, etc.; poliéteres prepa-



2211

-12-
345196

6 rados por reacción de óxido de etileno, óxido de propileno o mez-
clas de los mismos con polioles alicíclicos tales como tetrametilci-
ciclohexanol; polioles conteniendo un núcleo heterocíclico tal -
como 3,3,5-tris(hidroximetil)-5-metil-4-hidroxitetrahidropirano y
3,3,5,5-tetrakis(hidroximetil)-4-hidroxitetrahidropirano; o polio-
les conteniendo un núcleo aromático tal como 2,2-bis-(hidroxifenil)
etanol, pirogalol, floroglucinol, tris(hidroxifenil) alcanos, por
ejemplo, 1,1,3-tris(hidroxifenil) etanos, y 1,1,3-tris(hidroxifenil)
propanos y semejantes; tetrakis(hidroxifenil)-alcanos, por ejemplo,
10 1,1,3,3-tetrakis(hidroxi-3-metilfenil)-propanos, 1,1,4,4-tetrakis
(hidroxifenil) butanos y semejantes.

15 Un poliol particularmente útil para su empleo en el pro-
ceso de la invención es una mezcla poliol compuesta por un aducto
poliol producido mezclando bajo condiciones de hidroxialquilación
de 2 a 20 equivalentes moleculares de óxido de etileno, óxido de
propileno o mezclas de los mismos y un equivalente amina de una -
mezcla poliamina, conteniendo de dicha mezcla poliamina de 35 a -
90 partes por cien de metileno dianilinas, siendo las partes res-
tantes triaminas y poliaminas de peso molecular superior, habiendo
20 sido formadas dichas metilendianilinas, triaminas y poliaminas de
peso molecular superior por condensación ácida de anilina y formal-
dehído. Tales polioles son disponibles comercialmente en The Up-
john Company, Polymer Chemical Division bajo la marca de fábrica
Carwinols en varios grados de peso equivalente.

25 Poliéster polioles ilustrativos que pueden emplearse en



-13-

345196

2211

5 el-proceso de la invención son aquellos preparados a partir de -
ácidos carboxílico dibásicos y alcoholes polihídricos, preferible
mente alcoholes trihídricos. Los ácidos carboxílicos dibásicos
útiles en la preparación de poliésteres no tienen grupos funcio-
nales conteniendo átomos de hidrógeno activo fuera de sus - -
grupos ácido carboxílico. Son preferiblemente saturados. Son -
adecuables ácidos tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, -
ácido isoftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípi-
co y ácido pimélico. Pueden también usarse anhídridos de estos
10 ácidos. El componente poliol o componentes poliéster son pre-
feriblemente trihídricos. Ejemplos de polioles adecuados incluyen
trimetiloletano, trimetilolpropano, manitol, hexanotriol, glice-
rina y pentaeritritol. Pueden usarse también, pequeñas cantida-
des de alcoholes dihídricos tales como etilen glicol, dietilen -
15 glicol, 1,2-propilen glicol, 1,4-butanodiol y ciclohexanodiol.

Además del catalizador amina terciaria, amina estabili-
zadora, aductos de ácido fosfórico-óxido de alquileo y cualquier
poliol adicional, las composiciones estabilizadas de la invención
pueden, si se desea, incluir cualquiera de otros aditivos normal-
mente usados en la preparación de varios tipos de poliuretano y -
20 normalmente incorporados en el componente poliol del sistema for-
mador de poliuretano. Tales aditivos incluyen pigmentos, sustan-
cias de relleno y semejantes y en el caso de mezclas a ser usadas
en la producción de espumas, agentes de expansión, surfactantes y
25 estabilizadores celulares. Surfactantes ilustrativos son los po-



345 196

2211

límeros organosilicona obtenidos por condensación de un polialcoxi
polisilano con el mono-éter de un polialquilen éter glicol en pre-
sencia de un catalizador ácido. Otros surfactantes ilustrativos -
útiles para la promoción de mejor dispersión de los componentes de
5 la mezcla de espuma son monopalmitato de sorbitan modificado con -
óxido de etileno o polipropilén éter glicol modificado con óxido de
etileno.

Los agentes de expansión comunmente empleados en el arte
de las espumas de poliuretano que pueden estar presentes en las -
10 composiciones estabilizadas de acuerdo con la invención incluyen,
agua, hidrocarburos alifáticos, e hidrocarburos alifáticos haloge-
nados que tienen un punto de ebullición por debajo de aproximada-
mente 100°C y preferiblemente por debajo de aproximadamente 50°C.
Ejemplos de tales hidrocarburos e hidrocarburos halogenados son -
15 propano, butano, hexano, octano, tricloromonofluorometano, dicloro
difluorometano, clorotrifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, -
1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-clorobuta
no y mezclas de dos o más de dichos compuestos.

De acuerdo con la invención las proporciones en que los -
20 varios componentes pueden estar presentes en las composiciones es-
tabilizadas, están dentro de la zona de aquellos generalmente em-
pleados en la materia, siendo la nueva característica de dichas -
composiciones, la incorporación en ellos de una amina estabilizado-
ra en la proporción expuesta anteriormente. La amina estabilizado-
25 ra puede introducirse en dichas composiciones de cualquier manera



345196

conveniente, por ejemplo, por el agregado de la amina a la mezcla de los otros componentes, formada previamente. Sin embargo, se prefiere que la amina estabilizadora se mezcle primero con el aducto - ácido fosfórico-óxido de alquileno y la mezcla así formada se agregue entonces al resto de los componentes de la mezcla. Por razones que no son plenamente claras este método de operación parece producir un grado de estabilización significativamente mayor que otros métodos de mezcla de la amina estabilizadora con los componentes de la mezcla.

5

10

La efectividad de la amina estabilizadora en la estabilización de la actividad catalítica de la amina terciaria en las composiciones de la invención, puede determinarse mediante la observación de la variación o falta de variación, con el tiempo de conservación de algunas propiedades directamente relacionadas a la actividad catalítica en la formación de poliuretano de la composición de poliol estabilizado. En el caso de polioles estabilizados que se han de emplear en la preparación de espumas, un indicador muy conveniente de la actividad catalítica se encuentra en la observación de los tiempos de espuma y de espuma máxima en la formación de espumas a partir de los polioles estabilizados. "Tiempo de espuma" ("Cream time") es aquel tiempo (en segundos) después de la mezcla inicial de composición poliol y poliisocianato, en el que la formación de gas o núcleo de burbuja aparece en la mezcla. Generalmente este punto se percibe por un pronunciado cambio de color del castaño oscuro - al bronceado. El "tiempo de espuma máxima" ("rise time") es aquel

15

20

25



2211

-16-

345196

5 tiempo (en segundos) después que la mezcla inicial de la composición de polioliol y poliisocianato, en el que la espuma que crece ha alcanzado el tope de un recipiente standard, generalmente una taza de papel encerado de 32 onzas. El "tiempo de espuma final" ("final rise time") es aquel tiempo (en segundos) después de la mezcla inicial de la composición polioliol y poliisocianato, en el cual ha cesado todo cambio de volumen. Llevando a cabo observaciones sobre estas tres propiedades usando condiciones standard, idéntico poliisocianato, recipiente standard, etc., es posible comparar con gran precisión la actividad catalítica del sistema catalizador en una composición polioliol y también observar cualquier cambio en esta actividad que tenga lugar durante la conservación de una composición dada.

10 Los siguientes ejemplos describen la manera y proceso de hacer y usar la invención y exponen el mejor modo contemplado por los inventores para llevar a cabo la invención pero no deben considerarse como límite de la misma.

15 Ejemplo 1

20 Una serie de mezclas de polioliol conteniendo catalizador - amina terciaria (una mezcla de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina y trietilamina) en asociación con un aducto ácido fosfórico-óxido de propileno, se preparó como sigue. En cada caso se mezclaron 30 partes en peso de un aducto polioliol (peso equivalente = 150) de un mol de ácido fosfórico al 105% y 5.8 mols de óxido de propileno, con 2 partes en peso de una de las siguientes aminas estabilizadoras: N,N-dietilciclohexilamina (DECHA), N,N-dimetiletanolamina

25



345 196

(DMEA), N-metildietanolamina (MDEA), o N,N,N',N'-tetraetilmetano-
diamina (TEMDA) [se usaron, del último, tres partes en peso por -
cien partes de poliol]. La mezcla así obtenida se agregó entonces
5 a una mezcla de 70 partes en peso de un aducto óxido de propileno-
polimetilen polifenil amina, teniendo un peso equivalente de 130
(Carwinol 151: The Upjohn Company, Polímeros Químicos), 2 partes -
en peso de DC-201 (un agente de control celular y estabilizador de
espuma copolímero silicona-glicol, soluble en agua: Dow Corning -
Corporation), 1 parte en peso de N,N,N', N'-tetrametil-1,3-butano-
10 diamina, 0.5 partes en peso de trietilamina y 3⁴ partes en peso -
de Freon 11-B. Se preparó también una mezcla de control exacta--
mente de la misma manera, excepto que se omitió la amina estabili-
zadora. Se determinó el tiempo de espuma, el tiempo de espuma má-
ximo y el tiempo de espuma final de cada una de las mezclas de po-
15 liol anterior al reaccionar con poliisocianato inmediatamente des-
pués que se prepararon las mezclas y después a intervalos crecien-
t e s durante un período de 210 días. El método usado para deter-
minar los tiempos de espuma, espuma máxima y espuma final, fue el
siguiente:

20 Se pesó una porción de 70 g. de la mezcla poliol en un -
recipiente standard revestido de plástico de 32 onzas (No. 32TN6) y
se agregaron 5⁴ g. de PAPI[®] (un polimetilen polifenil isocianato -
de peso equivalente 133; The Upjohn Company). Se comenzó inmedia-
tamente la mezcla mecánica a alta velocidad y se puso en marcha -
25 simultáneamente un cronómetro. Se continuó la mezcla durante 10 -



345196

2211

segundos después de lo cual el recipiente se separó del agitador
ligeramente dejándolo girar durante 2-3 segundos. El líquido
mezclado se dejó entonces en reposo en la taza y se anotó el tiempo
5 (después de poner en marcha el cronómetro) en el que se formó -
la espuma (ver la definición anteriormente). Se colocó un baja -
lengua de madera a través del borde de la taza y se anotó el - -
tiempo (tiempo de espuma máxima) en el que la espuma en su eleva-
ción se puso en contacto con el baja lengua. La espuma se dejó -
elevar entonces hasta que cesó todo cambio de volumen y se anotó
10 el tiempo (tiempo de espuma final) en el que éste ocurrió.

Los resultados de los ensayos anteriores después de con-
servar cada una de las mezclas de polioles durante los períodos de
tiempo asignados, se registraron en la Tabla I. Estos resultados
indican la estabilidad comparativa de las varias mezclas en al-
15 macenaje, siendo la proporción de pérdida del tiempo de espuma y
tiempo de espuma máxima proporcional a la proporción de pérdida de
la actividad catalítica en las mezclas. Se apreciará de estos re-
sultados que, en la ausencia de amina estabilizadora, la proporción
de pérdida de la actividad catalítica es marcadamente superior, -
20 mientras que la actividad catalítica de las mezclas conteniendo -
aminas estabilizadoras presentan pequeño cambio después de perío-
dos prolongados de almacenaje. .

345196

TABLA I



	Control Sin Estabilizador	Estabilizador				
		DECHA	DMEA	MDEA	TEMDA	
<u>Mezcla Original</u>						
5	Espuma, segundos	18	16	15	18	16
	Espuma máx. seg.	34	31	29	39	29
	Espuma final seg.	157	132	149	171	138
<u>Después de 3 días</u>						
	Espuma	27	19	14	18	16
	Espuma máx.	52	38	28	44	31
	Espuma final	187	126	131	184	128
<u>Después de 7 días</u>						
10	Espuma	27	20	16	26	20
	Espuma máx.	70	41	32	55	41
	Espuma final	274	142	144	206	165
<u>Después de 14 días</u>						
	Espuma	25	22	14	23	18
	Espuma máx.	81	48	27	47	36
	Espuma final	326	158	131	199	220
<u>Después de 28 días</u>						
15	Espuma	33	20	18	29	25
	Espuma máx.	86	38	35	62	51
	Espuma final	330	131	159	252	183
<u>Después de 59 días</u>						
	Espuma	-	-	20	30	28
	Espuma máx.	-	-	40	64	67
	Espuma final	-	-	156	243	205
<u>Después de 93 días</u>						
20	Espuma	45	26	24	33	32
	Espuma máx.	164	50	46	83	82
	Espuma final	445	156	159	303	222
<u>Después de 153 días</u>						
	Espuma	47	22	21	40	-
	Espuma máx.	175	44	60	135	-
	Espuma final	>445	136	202	334	-
<u>Después de 210 días</u>						
25	Espuma	-	-	26	-	-
	Espuma máx.	-	-	88	-	-
	Espuma final	-	-	240	-	-

19 SET 1967

345196

El experimento anterior se repitió con la excepción de -
que las cantidades empleadas de DECHA, DMEA y MDEA en las mezclas
se doblaron a 4 partes en peso por 30 partes de aducto ácido fosfó-
rico-óxido de propileno. Los resultados de los ensayos para tiempo
5 de espuma, tiempo de espuma máximo y tiempo de espuma final después
de almacenar las mezclas de poliol resultantes durante períodos pro-
longados, se muestra en la Tabla II. Se observará que la actividad
catalítica de las varias mezclas tratadas con aminas estabilizado-
ras, permanecieron prácticamente sin cambio aún después de conservar-
10 varlas durante 153 días, mientras que el control inestabilizado -
presentó marcada pérdida de actividad catalítica aún antes de 3
días de conservación.-----

345 196

TABLA II



2211

	Mezcla Original	Control		Estabilizador		
		Sin Estabilizador	DECHA	DMEA	MDEA	
5	Espuma, seg.	18	25	12	16	
	Espuma máx. seg.	34	51	22	33	
	Espuma final, seg.	157	186	117	152	
	<u>Después de 3 días</u>					
	Espuma	27	26	10	17	
	Espuma máx.	52	50	17	36	
Espuma final, seg.	187	181	87	175		
10	<u>Después de 7 días</u>					
	Espuma	27	22	12	22	
	Espuma máx	70	45	22	45	
	Espuma final	274	162	99	186	
	<u>Después de 14 días</u>					
	Espuma	25	21	10	18	
Espuma máx.	81	41	17	38		
Espuma final	326	154	84	189		
15	<u>Después de 28 días</u>					
	Espuma	33	26	13	26	
	Espuma máx.	86	47	22	50	
	Espuma final	330	145	109	218	
	<u>Después de 59 días</u>					
	Espuma	-	22	15	24	
Espuma máx.	-	45	25	55		
Espuma final	-	144	100	204		
20	<u>Después de 93 días</u>					
	Espuma	45	26	16	26	
	Espuma máx.	164	47	27	68	
	Espuma final	445	145	113	240	
	<u>Después de 153 días</u>					
	Espuma	47	22	16	30	
Espuma máx.	175	37	31	84		
Espuma final	445	117	120	266		
25	<u>Después de 210 días</u>					
	Espuma	-	-	19	-	
	Espuma máx.	-	-	30	-	
	Espuma final	-	-	93	-	

345196



TABLA II (continuación)

	<u>Mezcla Original</u>	<u>Control</u>			
		<u>Sin Estabilizador</u>	<u>DECHA</u>	<u>DEBA</u>	<u>BDCA</u>
	<u>Después de 240 días</u>				
	Espuma	-	23	-	-
	Espuma máx.	-	46	-	-
5	Espuma final	-	146	-	-

Ejemplo 2

10 Se prepararon cuatro mezclas poliol usando los ingredientes y proporciones mostradas en Ejemplo 1 con N, N-dimetiletanolamina como amina estabilizadora en cantidades de 2 partes en peso, en el caso de dos de las mezclas y 3 partes en peso, en el caso de las otras dos mezclas, por 30 partes en peso de ácido fosfórico-óxido de alquileo.

15 A uno de cada par de dichas mezclas, se agregaron 1.2 partes en peso de agua. Los tiempos de espuma y espuma máxima de las mezclas se determinaron inicialmente y después de almacenar durante varios periodos de tiempo. Los resultados se registraron en la - - - - -



1957

345196

TABLA III

	<u>Premezclas sin agua</u>		<u>Premezclas con Agua</u>		
	DLEA, Partes en peso	2	2	2	2
	<u>Mezcla Original</u>				
5	Espuma, seg.	21	18	21	18
	Espuma máx.	83	72	83	70
	<u>Después de 3 días</u>				
	Espuma	24	21	17	15
	Espuma máx.	104	74	122	113
10	<u>Después de 7 días</u>				
	Espuma	23	22	23	20
	Espuma máx.	102	88	246	173
	<u>Después de 14 días</u>				
	Espuma	23	19	32	25
	Espuma máx.	93	73	300	202
15	<u>Después de 28 días</u>				
	Espuma	22	17		
	Espuma máx.	114	117		
	<u>Después de 58 días</u>				
	Espuma	23	20		
	Espuma máx.	121	93		
20	-----				
	N O T A . -				
25	= = = = =				



La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para que un componente de poliol resulte estable a la conservación, el cual se usa en las síntesis de poliuretanos retardadores de la combustión y que
10 consiste de una mezcla de un aducto ácido fosfórico-óxido de alquileno, un catalizador poliuretano amina terciaria y optativamente un poliol poliéster o poliéster, caracterizado por la incorporación a la mezcla de una segunda amina terciaria en la proporción de 1% a aproximadamente 5% en peso de la mezcla que tenga menos de la mitad de la actividad catalítica y valor pKa aproximado en ± 2.5 unidades del catalizador amina terciaria.

15 2.- Procedimiento para que un componente de poliol resulte estable a la conservación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de veinticuatro hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

19/07/1967

CARLOS ROEB