



PATENTE DE INVENCION

Folio 12000.

353359

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de catalizadores a base de compuestos que contienen estaño estannoso"

=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.

Solicitante: NUODEX LIMITED, entidad inglesa, residente en Birtley, Condado de Durham, Inglaterra.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.

Esta invención se relaciona con la producción de poliuretanos y en particular con nuevos catalizadores que son útiles en la producción de poliuretanos.

Los poliuretanos se producen mediante una serie
5. de procedimientos que difieren en detalle, pero todos



ellos parten de un compuesto que contiene hidrógeno activo, ordinariamente un "poliol" (es decir, un compuesto di- o poli-hidroxi) y un di-isocianato o poli-isocianato. La reacción requiere normalmente la presencia de un catalizador y a tal fin se usan generalmente aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilendiamina y morfolinas N-sustituídas y/o sales de estaño de ácidos orgánicos, como por ejemplo laurato de dibutilestaño y octanoato de estaño. De estas dos sales de estaño, es preferible el octanoato.

De acuerdo con la presente invención, la reacción entre un poliol y un di- o poli-isocianato para producir un poliuretano se lleva a cabo usando como catalizador un complejo preformado de una sal de estaño con un agente orgánico formador de complejo. La invención incluye los propios complejos y su uso en la producción de poliuretanos.

Los compuestos orgánicos formadores de complejos son bien conocidos en sentido general e incluyen especialmente acetonas y aminas, sobre todo aminas secundarias y terciarias. Cetonas adecuadas incluyen a las cetonas dialquílicas, por ejemplo metil alquil inferior cetonas, tales como metilisobutilcetona, y cetonas ciclo-alifáticas, por ejemplo las que tienen de 5 a 7 carbonos en el anillo, tales como ciclopentanona y ciclohexanona (por "alquilo inferior" se entiende un grupo alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono). Las aminas adecuadas incluyen igualmente aminas acrílicas de cadenas rectas o ramificadas, así como aminas cíclicas, incluyendo compuestos heterocíclicos en los que el grupo amino se encuentra en el



30 APR 1964

- anillo. Ejemplos son la trietanolamina, dimetilanimoetano, hexametilentetramina y 1,2-dimetilimidazol. También pueden emplearse las lactonas, especialmente la lactama de un ácido graso ω -hidroxi que tenga de 5 a 7 átomos en el anillo, por ejemplo γ -butiro-lactona. La sal de estaño puede ser ventajosamente cloruro estannoso o una sal de un ácido orgánico, por ejemplo un ácido carboxílico alifático tal como acetato, oxalato, octanoato o versatato estannosos. Los complejos de tales sales orgánicas de estaño, especialmente el octanoato y compuestos estrechamente relacionados, con aminas, han resultado ser particularmente útiles. En ciertas circunstancias puede ser deseable emplear una mezcla de complejos de una o más sales de estaño con dos o más agentes formadores de complejo, por ejemplo uno de cada tipo general.

Los nuevos catalizadores son valiosos en la producción de poliuretanos en general. Así, el reactivo que contiene hidrogeno activo puede ser un poliol de un tipo sustancialmente lineal, tal como por ejemplo polietilenglicol o polipropilenglicol, o del tipo obtenible con condensación de uno o más óxidos alquilénicos con un compuesto di-, tri- o poli-hidroxi superior, tal como los productos de condensación de óxido etilénico y/u óxido propilénico con un glicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa o sorbitol. Todos los citados polioles son de la clase general conocida por "poliéteres polides". Sin embargo, también pueden emplearse otros tipos de polioles, tales como los bien conocidos polioles poliésteres.

El componente di-isocianato de la mezcla de



- reacción será frecuentemente toliilen-diisocianato (normalmente en forma de la mezcla comercial 80:20 de los isómeros 2,4 y 2,6), pero también pueden emplearse otros di-isocianatos y poli-isocianatos, por ejemplo naftalen
5. 1,5-diisocianato, 1,4-fenilen -diisocianato, 4,4'-dife
nildiisocianato hexametilendiisocianato.
- Los nuevos catalizadores son valiosos en el procedimiento del prepolímero y en el procedimiento de una sola operación para la preparación de composiciones poliuretanos, incluyendo espumas. En el primero de éstos, se reacciona un polioliol, ordinariamente un poliéster polioliol, con un exceso de diisocianato para formar un prepolímero dotado de grupos terminales isocianatos, reaccionándose luego éste con un agente extensor de cadena o de reticulación por ejemplo un glicol, si se requiere un producto no celular, o agua si ha de producirse una espuma. Las espumas pueden producirse también usando agentes de reticulación distintos al agua y con la presencia de un "agente insuflador", por ejemplo un líquido fácilmente volátil, tal como los fluorclorometanos y etanos, o por medio de un gas o medio mecánico, como es bien sabido en el arte. En este tipo de procedimiento, el catalizador se empleará ordinariamente en la segunda reacción sólo. En el procedimiento de una sola operación, como su nombre indica, todos los componentes de la mezcla de reacción son mezclados conjuntamente de tal manera que la reacción de formación del polímero y la formación de espuma (si se requiere) tengan lugar en una sola operación, encontrándose entonces presente el catalizador desde el comienzo, introduciéndose ordinaria-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 5 - 30 APR 1968

mente junto con uno o más de los otros componentes.

- Los nuevos catalizadores pueden emplearse en proporciones similares (en términos de su contenido de estaño estannoso) a aquéllas en las que se emplean los conocidos catalizadores de estaño, tales como laurato de dibutilestaño y octanoacto de estaño, y de iguales maneras. Por ejemplo, en un procedimiento de una sola operación, pueden mezclarse una mezcla del poliol y del catalizador con los otros componentes de la mezcla de reacción final, aunque si se desea, todos los componentes pueden agruparse desde el principio en la cabeza mezcladora. En el procedimiento de formación del prepolímero, éste puede mezclarse con un agente de reticulación que contenga al catalizador o catalizadores en la operación efectiva de formación del polímero o de la espuma.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se comprenderá que los aditivos convencionales, tales como por ejemplo pigmentos y similares, o los estabilizadores de espuma que normalmente se usan en la producción de espumas de poliuretano, pueden emplearse también en el procedimiento de la presente invención. Como estabilizadores de la espuma, se usan ordinariamente aceites silicónicos solubles en agua. Al igual que los catalizadores de estaño anteriormente conocidos, los complejos pueden usarse ventajosamente junto con otros catalizadores, en particular catalizadores del tipo de aminas terciarias anteriormente referidas.
- 20.
- 25.

- Los objetos de poliuretano, espumados o no celulares, que han sido producidos usando los catalizadores de la invención, pueden recibir un postcurado a una temperatura superior a aquélla a la que se produce
- 30.



el moldeo efectivo y la formación de polímero, ordinariamente a 70-150°C aproximadamente.

- Los complejos pueden obtenerse mezclando la sal de estaño y el agente formador de complejo en las proporciones adecuadas, preferiblemente en solución. El mezclado se efectuará ordinariamente a temperatura ambiente aproximadamente; la reacción es exotérmica y la temperatura puede dejarse ascender y puede estar comprendida adecuadamente entre 40 y 70°C, durante la mayor parte por lo menos del tiempo de reacción. Si se desea, el producto puede disolverse en un plastificante (disolvente de elevada ebullición).
- 5.
- 10.

- Los nuevos catalizadores presentan una serie de ventajas, Así, los complejos de cetona generalmente, y el complejo de ciclohexanona particularmente, son considerablemente más resistentes a la oxidación por el aire que el octanoato estannoso y por consiguiente pueden manejarse con más facilidad. Los complejos aminos tienen la ventaja de ser más o menos igualmente activos en la reacción del di- o poli-isocianato (por ejemplo, un prepolímero como se describe anteriormente) con agua (como en la producción de espuma) y compuesto di- y poli-hidroxi, tales como glicoles, que se usan en la producción de artículos no celulares. Además, los complejos ejercen un efecto de "acción demorada" más útil, es decir operan después de un período de inducción, que concede más tiempo para manipular la mezcla de reacción antes de que frague la polimerización, con el incremento resultante de viscosidad. Esto es particularmente importante con los elastómeros y compuestos de moldeo. Las espumas obtenidas con el uso de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

30 ABR 1968

5. los nuevos catalizadores se caracterizan por una estructura celular muy uniforme y por una mejor estabilidad a la luz que la mayoría de las espumas anteriormente producidas. Especialmente, cuando se emplea un complejo amino; por ejemplo una hexametilentetramina, puede omitirse, si se desea, un catalizador amino terciario separado. Los complejos con cetonas y aminas son notablemente estables en solución en polioles.

10. La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los que el procedimiento general fue como sigue:

15. Se mezclaron minuciosamente cuatro componentes, concretamente poliol, de toliilen-diisocianato, agua y catalizador de estaño, y se anotó el tiempo de subida de la masa espumante. La velocidad de agitación se mantuvo constante y las temperaturas iniciales de los componentes fueron de 25°C. El triol G.3000 es un producto de condensación de óxido propilénico con glicerol, de un peso molecular medio de 3000 y un índice de hidroxilo de 58 Mg
20. KOH/g.

EJEMPLO 1

25. Se disolvió cloruro estannoso anhidro (94 g) en alcohol metilado (58,5 g) y la solución resultante fue filtrada. Se preparó una suspensión de hexametilentetramina (140 g) en alcohol metilado (50 g) y se añadió a la solución de cloruro estannoso.

El disolvente fue separado bajo vacío, quedando en el recipiente de reacción un residuo blanco que fue secado a 40°C y molido en forma de polvo fino.

30. Se mezclaron 93 partes del triol G.3000 con 5



partes de "catalizador acuoso" que contenía 3,5 partes de agua, 0,1 partes de trietilendiamina y 1,4 partes de un estabilizador de espuma, y 7,56 partes de catalizador de estaño que comprendía 7 partes de triol G.3000, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño, 0,20 partes de N-metilmorfolina y 0,33 partes del complejo formado a partir de cloruro estannoso y hexametilentetramina.

5. Se añadieron a la anterior mezcla 45,3 partes de una mezcla del 80% de 2:4-tolilendiisocianato y un 20% de 2:6-tolilendiisocianato, agitándose tal mezcla durante 15 segundos y descargándose luego en una caja de cartón.

10. La mezcla de reacción empezó a espumar y a subir. La expansión se completó en un minuto y cincuenta segundos. La caja de cartón con su contenido fue transferida luego a un horno a 105°C para su curado.

15. Esto tuvo por resultado una espuma de poliuretano solidificada que tenía una densidad de 35,24 g/l.

EJEMPLO 2

20. Se preparó una solución de cloruro estannoso anhidro (94 g) en alcohol metilado (58,5 g) y se filtró. Se pesaron 98 g de ciclohexanona y se añadieron a la solución de cloruro estannoso. El alcohol metilado fue separado bajo vacío y el residuo que quedó en el matraz fue lavado, secado a 40°C y pulverizado.

25. Se mezclaron 93 partes del triol G.3000 con 5 partes de catalizador acuoso que comprendía 3,5 partes de agua, 0,1 partes de trietilendiamina y 1,4 partes de un estabilizador de espuma silicónico, y 7,56 partes de catalizador de estaño que comprendía 7 partes de triol G.3000, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño, 0,20 partes de

30.



N-metilmorfolina y 0,33 partes del complejo formado a partir de cloruro estannoso y ciclohexanona.

5. Después de mezclar, se añadieron 45,3 partes de una mezcla de un 80% de 2:4-tolilendiisocianato y un 20% de 2:6-tolilendiisocianato y la mezcla resultante se agitó y descargó en una adecuada caja de cartón.

10. Una vez que hubo cedido la reacción química, la mezcla celular expandida se transfirió a un horno a 105°C para la conversión en poliuretano celular solidificado, de una densidad de 43,25 g/l aproximadamente.

El tiempo de subida resultó ser de unos 2 minutos.

EJEMPLO 3 (Control)

15. Se mezclaron conjuntamente 93 partes del triol, 3,5 partes de agua, 0,1 partes de trietilendiamina, 1,4 partes de un estabilizador de espuma silicónico y 7,56 partes de un catalizador de estaño que contenía 7 partes del triol G.3000, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño, 0,20 partes de N-metilmorfolina y 0,33 partes de octanoato de estaño, seguido de la adición de 45,3 partes de una mezcla de un 80% de 2:4-tolilendiisocianato y un 20% de 2:6-tolilendiisocianato, con agitación.

20. La mezcla de reacción se descargó luego en una caja de cartón, donde se produjo la reacción química. Tuvo un tiempo de subida de 1 minuto y 50 segundos. Tras el completamiento de la expansión del sistema a la temperatura ambiente, se transfirió a un horno a 105°C para su curado en forma de espuma de poliuretano flexible, solidificada y no pegajosa, de una densidad de 35,24 g/l.

EJEMPLO 4

30. Para comparar los tiempos de fraguado usando los



complejos de la invención con el obtenido mediante el uso de un agente convencional (octanoato de estaño), se efectuaron los siguientes experimentos.

- Se mezcló triol G.3000 (100 g) con 10,9 g de una mezcla 80:20 de isómeros 2:4 y 2:6 de tolilendiisocianato.
5. El catalizador elegido fue añadido luego a la mezcla de triol-diisocianato en una proporción que contenía 0,35 g de estaño estannoso. La mezcla completa fue mezclada rápidamente y dejada fraguar a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado se midió desde el momento de la adición del catalizador objeto de investigación.
- 10.

	<u>Catalizador</u>	<u>Tiempo de gelación en minutos</u>
	(a) octanoato estannoso	2 - 3 minutos
15.	(b) complejo de cloruro estannoso/ hexamina	20 - 25 minutos
	(c) complejo de cloruro estannoso/ ciclohexanona	15 - 20 minutos

EJEMPLO 5 (Complejo C)

- Se añadió dimetilimidazol (96 g) a un matraz que contenía octanoato estannoso (407 g) y se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas. La reacción fue exotérmica, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción en la zona de 45 a 50°C. Al cabo de dos horas, se dejó enfriar el producto bajo nitrógeno.
- 20.

- El producto era un líquido amarillo pálido de una viscosidad de 8,8 stokes a 25°C. Los contenidos totales de estaño y de estaño estannoso resultaron ser del 23,6% y del 22,6%, respectivamente.
- 25.

EJEMPLO 6 (Complejo D)

- Se añadió dimetilimidazol (96 g) a 480 g de sal estannoso del ácido versático 911. Se agitó la mezcla bajo
- 30.



5. nitrógeno. Se mantuvo la temperatura a 50°C durante 2 horas. El producto era un líquido amarillo pálido muy viscoso (22,7 stokes a 25°C). Los contenidos totales de estaño y de estaño estannoso fueron del 20,6% y 19% respectivamente.

EJEMPLO 7 (Complejo E)

10. Se añadió dimetilaminoetanol (89 g) a 407 g de octanoato estannoso y se agitó la mezcla bajo nitrógeno a 65°C durante 2 horas. La reacción fué exotérmica. El producto de reacción era céreo y se disolvió en un plastificador y se filtró.

15. El complejo era un líquido claro entre color paja pálido e incoloro, de una viscosidad de 0,65 poises a 25°C . Los contenidos totales de estaño y de estaño estannoso resultaron ser del 4,8% y 4,5%, respectivamente.

EJEMPLO 8 (Complejo F)

20. Se agitó N-decildimetilamina (185 g) bajo nitrógeno con 407 g de octanoato estannoso. La reacción fué exotérmica y la temperatura de la mezcla se mantuvo a 40°C durante 2 horas. El producto era un líquido color paja pálido, de una viscosidad de 4 poises a 25°C .

Tenía un contenido total de estaño y de estaño estannoso del 20% y del 18,5%, respectivamente.

EJEMPLO 9 (Complejo G)

25. Se mezcló n-octildimetilamina (157 g) con 407 g de octanoato estannoso bajo nitrógeno, durante 2 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 45°C y el producto era un líquido color paja pálido que tenía una viscosidad de 4 poises a 25°C . Los contenidos totales de estaño y estaño estannoso resultaron ser del 21% y del 20% respectivamente.

30.



mente.

EJEMPLO 10

Se evaluaron como sigue los complejos formados en los ejemplos 5 a 9:

5. 1. Tiempo de fraguado

Este fue el tiempo requerido para una completa gelación a temperatura ambiente.

Se pesaron 100 g de triol G.3000 en un paquete de papel, Se añadieron exactamente 9,7 g de toliendiisocianato al triol y se mezcló íntimamente. Luego se añadió a la mezcla triol-isocianato al peso de complejo correspondiente a 0,35 g de estaño estannoso, mezclándose rápidamente durante 90 minutos.

El tiempo de fraguado se midió desde el instante en que se añadió el catalizador a la mezcla de triol-isocianato. Se consideró como terminado al no producirse ningún flujo visible después de invertirse el paquete de papel durante 1 minuto.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

20.	<u>Catalizador</u>	<u>tiempo de fraguado a temperaturas ambientes (minutos)</u>
	Octanoato estannoso (control)	2 -3
	Sal estannosa de ácido versático (control)	2 -3
	Complejo C	7 - 9
25.	Complejo D	7 - 9
	Complejo E	3 - 4
	Complejo F	15- 16
	Complejo G	15 - 16

2. Se usó el viscosímetro Brookfield para ilustrar la "acción demorada" de los complejos.

30.



Los sistemas catalizados con los complejos permanecieron comparativamente menos viscosos durante el período de acción demorada de los complejos, yendo esto seguido de relativo incremento de viscosidad hasta la gelación final.

5. La baja viscosidad inicial permite la consecución de una uniformidad con los sistemas que contienen los complejos.

Se pesaron 300 g de triol G.3000 en un frasco de vidrio y se añadieron 29,1 g de una mezcla del 80% de 2:4-tolilendiisocianato y un 20% de 2:6-tolilendiisocianato.

10. Luego se añadieron 1,05 g del complejo (en términos del contenido de estaño estannoso) y la mezcla resultante se mezcló rápidamente durante 45 segundos. Se determinó luego la viscosidad de la mezcla 75 después del término del mezclado y con intervalos de 30 segundos ulteriormente. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.
- 15.

Catalizadores	TABLA							
	Lecturas en el viscosímetro Brookfield							
	2	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	$4\frac{1}{2}$	5	ME
Octanoato estano- noso	3.600	9.000	23.000					
Complejo C	800	1.000	1.200	1.600	2.200	2.800	3.200	!
Complejo D	.800	1.000	1.200	1.800	2.400	3.000	4.000	!
Complejo E	1.000	1.400	2.400	2.800	6.000	9.600	14.800	2
Complejo F	1.400	2.500	4.800	9.600	11.800	13.800	21.200	
Complejo G	1.000	1.400	2.200	4.000	6.200	10.600	17.400	3



Los niveles totales de incremento de viscosidad fueron:

	<u>Catalizador</u>	<u>Nivel de incremento de viscosidad (cps/segundo)</u>
	Octanoato estannoso	320
5.	Complejo C	84
	Complejo D	72
	Complejo E	144
	Complejo F	140
	Complejo G	156

10. EJEMPLO 11 (Complejo H)

Se disolvió cloruro estannoso anhidro (189,5 g) en alcohol metilado (90 g) y se añadió a la solución 1:2-dimetilimidazol (96 g). La reacción fue exotérmica. El disolvente se separó bajo vacío, quedando en el recipiente de reacción un residuo pardo que fue secado a 40°C y molido en forma de polvo fino.

Los contenidos totales de estaño y estaño estannoso resultaron ser del 41,5% y del 40,8% respectivamente.

EJEMPLO 12 (Complejo I)

20. Se repitió el ejemplo 11, sustituyendo el dimetilimidazol por 149 g de trietanolamina.

Los contenidos totales de estaño y estaño estannoso del producto fueron respectivamente del 35% y del 34,2%.

EJEMPLO 13 (Complejo J)

25. Se repitió el ejemplo 11, sustituyendo el dimetilimidazol por 89 g de dimetilaminoetanol.

Los contenidos totales de estaño y estaño estannoso del producto resultaron ser del 42,3% y del 41,8% respectivamente.

30. EJEMPLO 14 (Complejo K)



A una solución de 207 g de oxalato estannoso en alcohol metilado, se añadieron 96 g de 1:2-dimetilimidazol.

5. El disolvente fue separado bajo vacío, quedando un residuo en el matraz, que fue secado y molido en forma de polvo fino, que presentaba unos contenidos totales en estaño y estaño estannoso del 39,3% y 37,5%, respectivamente.

EJEMPLO 15 (Complejo L)

10. Se disolvió cloruro estannoso anhidro (189,5 g) en alcohol metilado (90 g) y se añadió metilisobutilcetona (100,2 g) a la solución.

El disolvente fue separado bajo vacío y el residuo recristalizado y molido en forma de polvo fino.

Los contenidos totales de estaño y estaño estannoso resultaron ser del 40,9% y 38,6% respectivamente.

15.

EJEMPLO 16

Los tiempos de fraguado obtenidos con los complejos H a L se obtuvieron como se describe en el ejemplo 10 y se indican seguidamente:

	<u>Catalizador</u>	<u>Tiempo de fraguado (minutos)</u>
20.	Complejo H	40
	Complejo I	55
	Complejo J	50
	Complejo K	60
	Complejo L	50
25.	Octanoato estannoso (control)	2 - 3

30. Se observará que estos complejos sólidos proporcionaban unos tiempos de fraguado considerablemente más largos que los complejos líquidos de los ejemplos 5 a 9. Se observa también que los complejos líquidos, aparte de ser más fáciles de alimentar uniformemente en una cantidad estrictamente con-



trolada, se disuelven más rápidamente en el polioliol y por esta razón será preferido con frecuencia su uso.

Los siguientes ejemplos, que describen la producción de espumas flexibles, demostrarán que es necesaria la preformación del complejo y que no es suficiente añadir meramente el agente formador de complejo a la mezcla formadora de polímero.

EJEMPLO 17A

Se mezclaron 93 partes del triol G.3000 con 5 partes del catalizador acuoso que contenía 3,5 partes de agua y 1,5 partes de un estabilizador de espuma, y 7,36 partes del catalizador de estaño que comprendía 7 partes del triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño y 0,33 partes del complejo C.

Se añadieron 45,3 partes de una mezcla 80:20 de 2:4-tolilendiisocianato y 2:6-tolilendiisocianato a la mezcla de triol-catalizador; la mezcla obtenida fue agitada durante 15 segundos y luego descargada en una caja de cartón.

La mezcla de reacción empezó a espumar y a subir y se completó la expansión en 1 minutos y 50 segundos. La caja que contenía a la espuma fue transferida a un horno a 105°C para el curado.

Esto tuvo por resultado una espuma de poliuretano solidificada, que tenía una densidad de 38,45 g/l.

EJEMPLO 17B

Se mezclaron 93 partes del triol con 5,06 partes del catalizador acuoso que contenía 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma silicónico y 0,06 partes de dimetilimidazol, y 7,3 partes de "catalizador de estaño" que comprendía 7 partes de triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño y 0,27 partes de octanoato estamioso.



Se añadieron 45,3 partes de una mezcla de los tolilendiisocianatos a la mezcla de catalizador-triol, que se agitó minuciosamente y se vertió en una caja de cartón abierta.

5. El producto no subió en toda su altura. Tenía una resistencia muy baja a la rotura y no se curó incluso después de un prolongado período de calentamiento en el horno; por el contrario, empezó a decolorarse.

EJEMPLO 18A

10. Se mezclaron 93 partes de triol G.3000, 3,5 partes de agua, 1,5 partes de estabilizador de espuma silicónico y 7,36 partes del "catalizador de estaño" (que contenía 7 partes del triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño y 0,33 partes de complejo D). Esto fue seguido de la adición de 45,3 partes de una mezcla 80:20 de 2:4- y 2:6-tolilendiisocianatos, así como agitación de la mezcla resultante.

20. La mezcla de reacción fue vertida luego en una caja abierta en la que se produjo la reacción química. Tuvo un tiempo de subida de 2 minutos. Tras el completamiento de la expansión a temperatura ambiente, se transfirió a un horno a 105°C para el curado a una espuma flexible, solidificada y no pegajosa, de una densidad de 38,45 g/l.

EJEMPLO 18B

25. Se mezclaron conjuntamente 93 partes de triol G.3000, 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador silicónico, 0,05 partes de dimetilimidazol y 7,31 partes del "catalizador de estaño" (que comprendía 7 partes de triol, 0,03 partes de laurato de dibutilestaño y 0,28 partes de sal estannosa del ácido versático 911) con 45,3



partes de una mezcla 80:20 de 2:4- y 2:6-tolilendiisocianatos.

5. El producto resultante no se curó incluso después de 30 minutos de calentamiento en un horno a 105°C. No subió a la altura normal. Los lados de la espuma semi desarrollada se hundieron al enfriarse.

EJEMPLO 19A.

10. Se mezclaron 93 partes de triol con 5 partes del catalizador acuoso (que contenía 3,5 partes de agua y 1,5 partes de un estabilizador silicónico) y 7,36 partes de catalizador de estaño (que contenía 7 partes del triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño y 0,33 partes de complejo E).

15. Se añadieron 45,3 partes de la mezcla 80:20 de tolilendiisocianato a la mezcla de triol-catalizador, que se agitó durante 15 segundos y luego se vertió en una caja abierta.

20. La mezcla de reacción empezó a subir y se completó la dilatación en 2 minutos y 15 segundos. La espuma fue transferida al horno para su curado. Esto produjo una espuma flexible, solidificada y blanda, de una densidad de 44,85 g/l.

EJEMPLO 19B

25. Se mezclaron conjuntamente 93 partes del triol, 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma silicónico, 0,06 partes de dimetilaminoetanol y 7,30 partes de catalizador de estaño (que comprendía 7 partes de triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño y 0,27 partes de octanoato estannoso). Esto fue seguido de
30. la adición de la mezcla 80:20 de 2:4- y 2:6-tolilendiiso



cianatos y de la agitación de la masa resultante.

5. Luego se vertió en una caja y se curó en un horno a 105°C . La espuma alcanzó toda su altura en 5 minutos a temperatura ambiente. Presentaba un gran porcentaje de células cerradas. Al enfriarse, se contrajo.

EJEMPLO 20A

10. Se mezclaron 93 partes de triol G.3000 con 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma silicónico y 7,36 partes de "catalizador de estaño" (que comprendía 7 partes de triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño y 0,33 partes del complejo F).

15. Luego se agitaron 45,3 partes de la mezcla 80:20 de tolilendiisocianato con la mezcla de triol-catalizador durante 15 segundos y la mezcla de reacción se vertió en una caja de cartón.

La mezcla empezó a espumar y a subir. El tiempo de subida resultó ser de 2 minutos y 15 segundos. La espuma tenía una densidad de 48,06 g/l.

EJEMPLO 20B

20. Se mezclaron 93 partes de triol G.3000 con 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador silicónico, 0,1 partes de n-decildimetilamina y 7,26 partes del "catalizador de estaño" (que comprendía 7 partes del triol, 0,23 partes de octanoato estannoso y 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño).

25. Se mezclaron 45,3 partes de la mezcla de 2:4- y 2:6-tolilendiisocianatos minuciosamente con la mezcla de triol-activador. Luego se transfirió a la caja y se dejó espumar.

30. La espuma subió muy lentamente en 5 minutos apro-



ximadamente a la mitad de la altura de las espumas obtenidas en los ejemplos 17A, 18A, 19A y 20A.

EJEMPLO 21A

5. Se mezclaron 93 partes de triol G.3000 con 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador de espuma y 7,36 partes del catalizador de estaño, que contenía 7 partes de triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestano y 0,33 partes del complejo G.

10. Se añadieron 45,3 partes de la mezcla 80:20 de tolilendiisocianato y se mezclaron rápidamente con el triol que contenía al catalizador.

La mezcla resultante fue rápidamente vertida en una caja de cartón abierta y se dejó espumar y subir.

15. La espuma alcanzó su altura completa en 2 minutos y 15 segundos. Luego se curó en un horno a 105°C, a una densidad de 52,86 g/l.

EJEMPLO 21B

20. Se mezclaron 93 partes del triol con 3,5 partes de agua, 1,5 partes de un estabilizador silicónico, 0,09 partes de n-octildimetilamina y 7,27 partes del catalizador de estaño (que contenía 7 partes de triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestano y 0,24 partes de octanoato estannoso).

25. Luego se mezclaron íntimamente 45,3 partes de tolilendiisocianato con la mezcla de triol-catalizador. La mezcla resultante fue vertida en una caja abierta. La masa empezó a subir muy lentamente. Subió aproximadamente a la mitad de la altura obtenida en el ejemplo 21A en 6 minutos.

30. Se colocó en un horno para su curado a 105°C. El



producto final tenía una resistencia a la rotura muy inferior a la de la espuma obtenida en el ejemplo 21A.

EJEMPLO 22 (Control)

5. Se mezclaron conjuntamente 93 partes de triol, 3,5 partes de agua, 0,1 partes de trietilendiamina, 1,5 partes de un estabilizador de espuma silicónico y 7,53 partes de catalizador de estaño (que comprendía 7 partes de triol, 0,03 partes de dilaurato de dibutilestaño, 0,20 partes de n-metilmorfolina y 0,33 partes de octanoato es tannoso). Esto fue seguido de la adición de 45,3 partes 10. de la mezcla de tolilendiisocianato, con agitación.

La mezcla de reacción fue luego descargada en una caja de cartón abierta, en la que tuvo lugar la reacción química. Hubo un tiempo de subida de 1 minuto y 50 segundos. 15. Tras el completamiento de la expansión a la temperatura ambiente, se transfirió a un horno a 105°C para su curado a una espuma flexible, solidificada y no pegajosa, que tenía una densidad de 35,24 g/l.

La tabla II muestra las típicas propiedades físicas 20. de las espumas de poliuretano flexibles producidas de acuerdo con los ejemplos 17 a 21, usando los complejos.

La resistencia tensil es la tensión requerida para 25. estirar una pieza de ensayo, a un ritmo uniforme, hasta su punto de rotura. El alargamiento en el punto de rotura da una medida de elasticidad, mientras que el fraguado por compresión indica la deflexión de la altura de la espuma original después de haberse sometido a un grado especificado de compresión mediante una carga.

3.0 APR 1968



TABLA II

Propiedades físicas de las espumas flexibles

Catalizador	Densidad (g/l)	Resistencia tensil (kg/cm ²)	Alargamiento en el punto de rotura (%)	Fraguado por compresión al 75%
5. Octanoato es tannoso (con trol)	38,45	1,27	260	3,1
Complejo C	35,24	1,29	270	4,2
Complejo E	44,85	1,26	250	2,8
Complejo F	48,06	1,19	230	3,8
10. Complejo G	52,86	1,26	255	3,0

El compuesto al que se hace referencia anteriormente por octanoato estannoso se describe más exactamente como 2-etilhexanoato estannoso.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
20. constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 20037/67 de 1 de Mayo de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
25. se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES A BASE DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN ESTAÑO ESTANNOSO", caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de catalizadores a base de compuestos que contienen estaño estannoso, uti
- 30.



- les para la producción de poliuretanos, caracterizado por que en una primera etapa, se pone en íntimo contacto una sal estannosa y un agente orgánico formador de complejos; en una segunda etapa, se eleva espontáneamente la temperatura y, en una tercera etapa, la mezcla se mantiene a la temperatura elevada resultante, hasta que toda la sal estannosa se encuentre, sustancialmente, en la forma de un complejo con el agente orgánico formador de éste.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal estannosa y el agente orgánico formador de complejos se ponen en íntimo contacto en presencia de un disolvente volátil para la sal y, cuando la reacción formadora de complejo se completa sustancialmente, el disolvente se separa por evaporación.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque por lo menos la mayor parte de la reacción tiene lugar a una temperatura de 40 a 70°C.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el complejo formado se disuelve en un disolvente de elevado punto de ebullición.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como sal estannosa se emplea cloruro estannoso.
25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como sal estannosa se emplea una sal de un ácido carboxílico alifático, especialmente octanoato estannoso.
30. 7.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con una acetona o una lactona.



30 ABR. 1968

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con una cetona dialquílica, una cetona cicloalifática o la lactona de un ácido graso ω -hidroxi.
5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con una metil alquil inferior cetona, una cicloalcanona que tenga de 5 a 7 átomos de carbono anulares o una lactona que tenga de 5 a 7 átomos anulares.
10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con una amina.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con una amina terciaria acíclica de cadena recta o ramificada.
15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con una amina heterocíclica que tiene el átomo de nitrógeno amino en el anillo.
20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la sal estannosa se pone en contacto con 1,2-dimetilimidazol ó hexametilentetramina.
- 14.- Procedimiento para la obtención de catalizadores a base de compuestos que contienen estaño estannoso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 ABR. 1968

NUODEX LIMITED.

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
F. p. Firmador: A. GALINBRAVO