

362629



17 EN 1959

SECCION TECNICA	
ASOCIACION I.P.C.	
CLASE	C 08
INCLASE	G

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por

PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE UN COMPUESTO CATALIZADOR PARA PRODUCCION DE MATERIALES ALVEOLARES.

Solicitante : D. Henryk Stanislaw RUDZKI
Nacionalidad : Estadounidense
Residencia : ROMA
Domicilio : Via Capo le Case 56

- - - -



MEMORIA DESCRIPTIVA :

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para obtención de un compuesto catalizador para la producción de materiales alveolares celulares de poliuretano, dotados de propiedades físicas perfeccionadas mediante técnicas adecuadas utilizando como catalizador á tal efecto, para la reacción, una nueva composición catalizadora que comprende una mezcla de por lo menos una amina alifática y por lo menos un ácido alkilerilsulfónico, que ha sido neutralizado con una amina terciaria y la citada composición catalizadora.

10 Estos materiales alveolares de poliuretano se emplean generalmente en muy diferentes tipos de aplicaciones. Generalmente se utilizan para enguatados, almohadas, colchones, rellenos de juguetes y similares. Debido a determinadas propiedades inherentes a tales materiales alveolares, y a sus costos en muchas aplicaciones, resultan ventajosos muy especialmente. Las propiedades de estos materiales alveolares, que los hacen adecuados en muchos usos, se refieren a un número de factores considerables y consideraciones y complejos diferentes.

20 En un sentido técnico, el poliuretano, en general, es un producto de reacción polímera de un isocianato funcional o más exactamente polifuncional, y un compuesto polifuncional que contiene un átomo de hidrógeno activo, capaz de reaccionar con un grupo de isocianato. Naturalmente el número de compuestos diferentes polifuncionales que se pueden usar en la creación de un plímero y que dentro del amplio término "poliuretano" es prácticamente ilimitado. Las propiedades de tal polímero de uretano se determinarán directamente por la naturaleza de los compuestos espe-



17 ENE.

cíficos usados en la creación del polímero.

35 Por razones de escasa importancia a efectos de la
invención, prácticamente todos los polímeros de poliureta-
no utilizados en materiales alveolares están basados en
2.4-tolilenediisocianato, si bien otros diisocianatos ta-
les como el 4.4-bencidenediisocianato y 1,5-naftilenediisc-
cianato son aptos para su utilización en polímeros de po-
liuretano. Los polímeros comerciales de poliuretano usan
también como segundo compuesto polifuncional varios poli-
40 ésteres diferentes y poliéteres tales como un poliéster
que resulta de la reacción de glicol de etileno y ácido
adípico.

45 Durante la formación de un polímero de poliuretano,
el isocianato polifuncional y el otro compuesto polifuncio-
nal utilizados, se mezclan normalmente de forma que permi-
tan que los grupos de isocianato reaccionen con los átomos
de hidrógeno reactivos sobre el otro compuesto polifuncio-
nal, con objeto de crear un tipo de uretano de enlace, re-
sultante en la formación de un plímero de uretano. En la
50 producción de materiales alveolares de uretano, esta técni-
ca está modificada en una extensión ilimitada. Normalmen-
te, la composición de polímero se expansiona a medida que
el plímero que forma las reacciones, transpira, mediante
la adición a la mezcla, de un exceso de compuesto de iso--
55 cianato sobre la cantidad estequiométrica requerida, y una
pequeña cantidad de agua.

60 Durante la formación del polímero, estos dos cámpues-
tos dan origen a la formación de un bas de bióxido de car-
bono, que, a su vez, originará que la composición entera
tome carácter deseado de material alveolar a medida que
se forman las cadenas del polímero de uretano. Se conoce
el método de usar varios líquidos que se volatilizan duran-

17 ENE.



65

te la formación del polímero, para obtener iguales resultados. Tal uso de agua y un exceso de compuesto de isocianato en la formación de un material alveolar de poliuretano se menciona a veces como proceso "de una sola vez" para la generación del material alveolar.

70

Este tipo de "una sola vez" de procedimiento, comprende un número de factores complejos y diferentes. Cuando se reaccionan un isocianato funcional o más exactamente un isocianato difuncional y un poliglicol difuncional o poliéster, se obtiene una cadena polimérica de tipo lineal.

75

En la producción de materiales alveolares de poliuretano, tales cadenas poliméricas de tipo lineal tienden a enlazarse transversalmente como resultado de reacciones de tipo

80

secundario. El nitrógeno, en un enlace de uretano, lleva hidrógeno activo capaz de reaccionar con un radical de isocianato durante la formación de poliuretanos lineales. Debido a esto, tienen lugar algunas reacciones añadiendo grupos de isocianato a un polímero de poliuretano lineal, en los lugares de enlace de uretano. El enlace químico así formado se denomina grupo "alofanato" o enlace "alofanato".

85

El grupo de isocianato reactivo sobre un isocianato polifuncional que permanece sin reaccionar después de que se ha formado tal alofanato, es, naturalmente, disponible para la formación posterior de enlace de alofanato, cadenas de enlace transversal de poliuretano o disponible para formar enlaces de uretano.

90

Cuando se halla presente el agua en este tipo de sistema, reaccionará con los grupos de isocianato presentes, bien en el compuesto inicial de isocianato difuncional, bien en las cadenas laterales unidas a las cadenas de polímero poliuretano, mediante un enlace o grupo de alofanato.

17 ENE. 1969



95 Este tipo de reacción forma aminas y da como resultado la liberación del bióxido de carbono. Algunas de tales aminas formadas, naturalmente tienen hidrógenos activos que tienden a reaccionar con isocianatos no reaccionados que estén presentes, formando compuestos tipo urea. Si tales compuestos reaccionan totalmente de manera que todos los hidrógenos activos procedentes de las aminas originales hayan reaccionado con grupos de isocianato, se forman compuestos llamados biuret.

105 Las propiedades de un material alveolar último de poliuretano varían según la extensión de todas estas reacciones. En general, cuanto mayor sea el grado de la reacción que conduce a la formación de cadenas de polímeros lineales, más flexible será el material alveolar último del poliuretano. Asimismo, en general, cuanto mayor sea el grado de relativo enlace transversal respecto a las longitudes de las cadenas de polímero producidas, menos será la flexibilidad en el producto último. Tanto la formación del polímero lineal como las reacciones de enlace transversal están limitadas en un sistema particular por el ritmo respecto al que reacciona el agua con grupos de isocianato, para producir gas bióxido de carbono. Si este gas se forma demasiado rápidamente, parte de él escapará, reduciendo la porosidad del producto final y, similarmente, los grupos de isocianato reactivos se consumirán en forma tal que impedirán o limitarán la formación de enlaces de uretano.

120 Las propiedades últimas del material alveolar de poliuretano dependen del equilibrio de todos estos factores de manera que se obtenga en el producto final un grado de formación polímera lineal y un grado de enlace transversal en cadena, con la retención deseada del gas bióxido de carbono en c-elulas o bolsas en el sistema polímero. El equi-

125



librio de estos factores es, preferentemente, de tal naturaleza, que los enlaces de uretano dominan sobre los otros tipos de enlaces, en el sistema completo polímero. Esto se debe, en general, a que los enlaces de uretano se considera que dan proporciones convenientes últimas, de plímero, mejores que las de los otros tipos de enlaces indicados. Como un ejemplo de ello se sabe que la urea y los enlaces biuret son más susceptibles a la hidrólisis que los enlaces de uretano y alofanatos. Como resultado de la llamada susceptibilidad, hay una tendencia para los materiales alveolares de poliuretano "de una sólo vez" a ser completamente inestables, o más exactamente, comparativamente inestables bajo condiciones térmicas y de humedad. Además, los productos de la hidrólisis de enlaces de urea y biuret, resultan desventajosos debido a que tienen tendencia a oxidarse en productos coloreados decolorando el producto alveolar de uretano.

Al desarrollar las propiedades últimas deseadas, del producto alveolar de poliuretano, es necesario tener en cuenta el hecho de que el grado de formación de diferentes tipos de enlaces en el sistema polímero, se ve influenciado por valores estéricos. Como ejemplo de ello, el isocianato polifuncional en los poliuretanos más usualmente utilizados es de 2.4-tolilenediisocianato. Los grupos funcionales sobre este compuesto difieren en reactividad particularmente después de haber reaccionado uno de ellos. Debido a ello, el grupo de isocianato comparativamente no reactivo sobre este compuesto, está considerado que entra dentro del sistema plímero lentamente, formando una amina que, posteriormente, puede reaccionar para formar una urea o un biuret. Como resultado de esto y otros factores, tal como se ha indicado, se considera conveniente controlar

17 ENE



160 cuidadosamente las reacciones en una mezcla de material alveolar de poliuretano, de una sólo vez, para que lo que puede considerarse ser una proporción adecuada de los diferentes tipos de enlaces, estén formados dentro de esta mezcla a un ritmo que se refiera a la producción de gas dentro de la citada mezcla.

165 A través del uso de grandes tipos diferentes de compuestos, se ha inventado tal clase de control. Entre tales compuestos están las fosfinas, los ácidos inorgánicos, los diferentes tipos de aminas y determinados compuestos organometálicos. Debido al color de los problemas de la toxicidad, se estima que sólo determinados tipos de aminas y de
170 compuestos de estaño alkilo puedan emplearse satisfactoriamente para este fin. Se considera que la mayor parte de tales nuevos catalizadores son desventajosos, tanto más cuanto que, a medida que tienden a acelerar o catalizar determinadas reacciones, que tienen lugar durante la formación
175 de productos alveolares de poliuretano en un mayor grado, pueden acelerar o catalizar otras reacciones. Aquéllos catalizadores que tienden a impulsar o acelerar los tipos principales de reacciones que tienen lugar en la formación de un producto alveolar de poliuretano, a un ritmo comparativamente igual, se consideran desventajosos desde un
180 punto de vista puramente relativo al costo.

Una finalidad de la presente invención consiste en proporcionar nuevas catalizadores perfeccionados para su uso en la llamada "producción de una sólo vez", de productos alveolares de poliuretano, cuyos catalizadores resultan notoriamente más baratos que los antes citados, surtiendo substancialmente el mismo efecto. Otro objeto de
185 la invención consiste en proporcionar catalizadores para

17 ENE



190

este fin, que son relativamente no tóxicos, no rechazables desde el punto de vista de color, y relativamente desventajosos desde el punto de vista de olor. Otra finalidad más de la invención es proporcionar catalizadores para tal fin que puedan utilizarse fácil y convenientemente en la producción "de una sólo vez", de productos alveolares de poliuretano, de la misma forma que los catalizadores aplicados a este fin.

195

200

La invención no se limita a un catalizador específico sino que se refiere al uso de catalizadores denominados de proceso "de una sólo vez" para la producción de productos alveolares de poliuretano. De esta manera, la invención es un proceso perteneciendo al uso de un catalizador y al sistema catalizador, como luego se describirá.

205

210

Estos fines y otros que se derivan del invento, se llevan a cabo mediante la catalización de la reacción de un polisocianato orgánico con un compuesto orgánico, teniendo grupos que contienen hidrógeno activo conforme a técnicas específicas, con una composición nueva de catalizadores que comprende una mezcla de por lo menos una amina alifática y, por lo menos, un ácido alkilarilsulfónico neutralizado con una amina terciaria.

215

220

El ácido alkilarilsulfónico utilizado como material de iniciación en la formación de la sal amino terciaria del ácido alkilarilsulfónico, que constituye una porción del catalizador aquí utilizable, puede ser cualquier compuesto de este tipo convenientemente disponible. Los compuestos de esta clase son muy conocidos y normalmente utilizados como agentes activos superficialmente. Estos ácidos alkilarilsulfónicos, en general, son compuestos aromáticos alquil-substituídos que pueden contener uno o más agentes activos superficialmente alquilo, en los que el grupo alki-

17 ENE.



lo, que puede ser de cadena recta o derivada, contiene de 9 a 10 átomos de carbono aproximadamente. La porción aromática de estos ácidos alkilarilsulfónicos puede ser monocíclica o policíclica, es decir, puede corresponder a estructuras aromáticas de composiciones de agentes activos superficialmente, de ácidos alkilarilsulfónicos convencionales. Se ha descubierto que si la cadena alkilo es demasiado corta, el compuesto resultante sulfónico aromático alkilo neutralizado, no poseerá las propiedades del tipo activo de superficie, en un grado que le haga esencial para el uso, según la invención; por el contrario, si la cadena de alkilo del compuesto aromático alkilo, es normalmente larga, por ejemplo, si contiene más de unos 15 átomos de carbono, el ácido sulfónico aromático alkilo neutralizado no puede dispersarse convenientemente a través de la mezcla de la reacción utilizada en la producción de productos alveolares de poliuretano, y, consecuentemente, no cumplirá la misión en la forma requerida. En general, los ácidos preferidos sulfónicos aromáticos alkilos neutralizados, aquí empleados como un agente activo superficialmente en la nueva composición catalizadora de esta invención, se derivan de los ácidos sulfónicos de benceno monoalkilo, que contienen menos de un 12, aproximadamente, de átomos de carbono en la cadena, ya que tales sales de ácidos sulfónicos neutralizados pueden prepararse en estado anhidro. El uso de una sal amino terciaria anhidro, en el ácido alkilarilsulfónico, proporciona ventajas adicionales en la producción de productos alveolares de poliuretano, ya que la densidad del producto alveolar resultante puede controlarse con precisión, en ausencia del agua.

Acidos adecuados alkilarilsulfónicos que se pueden emplear como materiales de iniciación en la formación de

17 ENE.



sales aminoterciarias de ácido alkilarilsulfónico pueden ser las siguientes:

- 255 ácido sulfónico dodecilbenceno
- " " undecilbenceno
- " " nonilbenceno
- " " tridecilbenceno
- " " dodecilnaftilo
- 260 " " 1.4-di-dodecilnaftilo
- " " 1.4-di-dodecilbenceno
- " " dodecilindano
- " " 4.4-dodecildifenil.

265 Debe considerarse que, bien los isómeros aislados de los ácidos alkilarilsulfónicos o de mezclas de los mismos conforme se obtienen, por ejemplo, de procedimientos convencionales de alquilación, utilizados en la producción de composiciones de agentes activos superficialmente, del ácido alkilarilsulfónico (es decir, mezclas de ácidos alkilarilsulfónicos en los que el número de átomos en la cadena alkilo varía en longitud) se consideran aquí como intermedios en la producción de este componente de la composición catalizadora de la invención. También se ha de tener en cuenta que los sustituyentes de los ácidos alkilarilsulfónicos que se consideran aquí, pueden ser de cadena recta o ramificada, es decir, los sustituyentes alkilos pueden estar unidos al núcleo aromático en el átomo terminal o en cualquiera intermedio de la cadena alkilo.

270

275

280 En la preparación de sales amonio terciarias de los ácidos alkilarilsulfónicos de esta invención, el ácido sulfónico es, por lo menos en parte, neutralizado con un compuesto adecuado amino terciario. Toda amina terciaria adecuada puede utilizarse, como por ejemplo aminas alifá-

17 EN



285 ticas, cicloalifáticas, aralifáticas y similares a las ter-
ciarias. En general, las aminas terciarias utilizadas aquí
pueden ser substituídas por radicales ramificados alifáti-
cos, cicloalifáticos o hidrocarburos aralifáticos que tam-
bién pueden contener átomos tales como oxígeno, azufre o
nitrógeno. Ejemplos específicos de substituyentes unidos
290 al átomo de nitrógeno de la amina terciaria incluyen, por
ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo,
laurilo, estearilo, ciclohexilo, bencilo, isopropilo, pro-
penil, butene-2-yl, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ y similares. También pueden utilizar-
300 se las aminas terciarias conteniendo grupos hidroxí, así
como productos adicionales de peso molecular bajo o relati-
vamente elevado, obtenidos de menoaminas primarias y/o se-
cundarias, o poliaminas y óxidos alquilo tales como óxido
de etileno, óxido de propileno, 1.2-ó 2.3-óxido de butile-
no, óxido de estireno, epíclorohidrina y similares. Los
ejemplos ilustrativos de las aminas terciarias que aquí
se utilizan, incluyen:

305 trietilenediamina
trietilaminadimetilbutilamina
dimetil-(3-etoxipropil)amina
dimetilcicloexil amina
dimetilestearil amina
dietilbutil amina
tri-n-propil amina
310 tri-n-butil amina
tetrametiletileno diamina
tetrametiltetrametileno diamina
tetrametilhexilmetileno diamina
metil morfolina
315 etil morfolina



- dimetil piperacina
- N-metil-N-(2-dimetilaminoetil)-piperacina
- piridina
- bencilpiridina
- 320 dimetiletanolamina
- N-metil-dietanolamina
- N-butil-dietanolamina
- trietanolamina

325 Mezclas de los anteriores y aminas similares también se tienen aquí en cuenta. Se prefiere, según la invención, emplear como sal de ácido sulfónico alquilaril amonio terciaria un ácido sulfónico neutralizado con una amina trialkilo en la que los grupos alquilos contienen hasta 4 átomos de carbono; o tales aminas que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo, trietilamina (trietilamina) o trietanolamina.

335 La neutralización de un ácido alquilarilsulfónico para formar las sales de amonio terciarias empleadas como un constituyente del catalizador, según la invención, pueden ser fácilmente afectadas, según técnicas conocidas. Según ello, dichas sales pueden formarse mezclando el ácido alquilarilsulfónico con la amina terciaria en estado anhidro o bien el ácido sulfónico puede disolverse o suspenderse en agua y/o disolvente tal como alcohol, por ejemplo, alcohol etílico, calentado y en agitación hasta temperatura elevada, tal como sobre 40°C y mezclado posteriormente con la amina terciaria utilizada a fines de neutralización.

345 Un aspecto sorprendente de la invención consiste en que las proporciones relativas de los ácidos alquilarilsulfónicos y las aminas terciarias particulares utilizadas,

17 EN



350

no necesitan estar exactamente en las proporciones esto-
quiométricas requeridas para la reacción. Se prefiere que
la cantidad estequiométrica del ácido sulfónico y la amina
terciaria utilizados se usen en forma que todo el ácido
sea neutralizado. Se considera que un exceso sobre la can-
tidad estequiométrica de la amina, no es desventajoso, ya
que en el catalizador último, el ácido sulfónico neutrali-
zado se usa conjuntamente con por lo menos una amina.

355

Si no se neutraliza todo el ácido sulfónico, se
considera que los resultados obtenidos con el último ca-
talizador no son beneficiosos en el grado que lo hubieran
sido de otra manera, ya que el ácido sulfónico, como tal,
no se le considera efectivo para los fines totales de es-
ta invención. En general, si está presente el ácido sulfó-
nico no neutralizado, cuanto mayor sea el grado en que se
halle presente mayor será la pérdida en las propiedades
deseadas de la mezcla del catalizador último. Para obtener
resultados aceptables, se considera que, aproximadamente
el 75% del ácido sulfónico, por lo menos, debe neutralizar-
se, y, preferentemente, todo.

360

365

La amina que se mezcla con el ácido sulfónico neu-
tralizado para formar la composición catalizadora de la
presente invención, puede ser cualquiera, de una serie co-
nocida de aminas. Tal amina debe ser un líquido a la tempe-
tura ambiente normal, para facilitar su uso. En general,
las aminas que aquí se consideran para uso en combinación
con los ácidos sulfónicos neutralizados, son líquidos a
temperatura ambiente normales, de entre 25 y 30°C a la pre-
sión atmosférica. Debido a sus bajos puntos de ebullición,
esta consideración hace menos deseable el uso de compues-
tos tales como metil amina, dietil amina, trimetil amina

370

375

17 ENE. 1909



380 y aminas similares que tengan puntos bajos de ebullición. Se obtienen mejores resultados con tritanolamina y trietil-
amina debido a la efectividad de estos compuestos, así como
385 a su disponibilidad. No obstante, hay otras aminas afines
tales como las antes tratadas con respecto a las aminas
terciarias empleadas en la formulación del ácido sulfónico
neutralizado y pueden emplearse como ingredientes en la
formulación de la composición catalizadora en la presente
390 invención. Para mejores resultados es preferible que la ami-
na usada sea terciaria alifática, si bien varias aminas
primarias y secundarias, que corresponden a las aminas ter-
ciarias, tales como la amina dietil, y la etilamina, pueden
emplearse con menos efectividad. Se ha de tener en cuenta
que las mezclas de aminas en la fórmula de compuestos
en esta invención, también han sido consideradas.

395 Las proporciones relativas de la amina y del ácido
sulfónico neutralizado que comprende el catalizador según
la invención, pueden variarse dentro de límites comparati-
vamente amplios. Los resultados más eficaces se obtienen
cuando, aproximadamente, partes iguales por peso de ácido
sulfónico neutralizado, y de la amina particular, o aminas,
se emplean como ingredientes de la composición catalizado-
ra según la invención. No obstante, para alcanzar sus fina-
400 lidades y obtener una catalisis eficaz del material alveo-
lar de poliuretano que forma la reacción según la invención,
es esencial que la composición catalizadora posea por lo
menos un 10% aproximadamente, por peso, de uno de estos in-
405 gredientes y el resto del otro. Preferiblemente la compo-
sición catalizadora contendrá de un 25% a un 75% por peso
aproximado de la amina alifática, y de un 25% a un 75% por
peso, aproximado del ácido sulfónico neutralizado. Al pa-
recer, cuanto más varían las proporciones desde una parte

17 ENE



410 igual por mezcla de peso, menor es el grado de la eficacia de la mezcla catalizadora. Por tanto, lo que puede considerarse como situación variable continua, está aparentemente implicado con un catalizador según la invención.

415 La variación de las proporciones de los ingredientes, en una mezcla catalizadora, de la invención, se considera que evidencia el hecho de que, de alguna manera, el ingrediente efectivo en el catalizador implica un tipo desconocido de un complejo formado entre dos tipos diferentes de ingredientes usados. Esta conclusión se halla también respaldada porque ni el ácido sulfónico neutralizado ni
420 una amina terciaria neutralizada, o más exactamente, aislada, usado en la invención, dan los resultados efectivos de una mezcla catalizadora conforme a la que aquí se especifica, al catalizar las reacciones que producen los materiales alveolares de poliuretano. Esto se considera como
425 una evidencia del hecho de que, con esta invención, se obtiene un tipo sinérgico de efecto.

Esta función del catalizador es para controlar la reacción entre los ingredientes de producción de uretano de manera que se obtiene un equilibrio al impulsar el enlace deseado de poliuretano lineal, que forma las reacciones de hidrógeno reactivo-isocianato, y las reacciones necesarias del agua de isocianato, que conducen a la producción de gas de bióxido de carbono a un ritmo tal que se consiguen las características conocidas y deseables de los
430 materiales alveolares. No se considera necesario aquí tratar de todas las propiedades a obtener como resultado de tal equilibrio de los ritmos de las reacciones con el catalizador de la invención. Estas propiedades comprenden características tales como el recombinedo, ajuste de compresión, resistencia al desgarre, elongación, resistencia a
435
440

17 ENE 1960



la tracción y a la humedad atmosférica (control climático) porosidad, y similares.

445 Las composiciones catalizadoras según la invención se emplean como los catalizadores convencionales para catalizar la reacción entre poliols e isocianatos polifuncionales; estas reacciones pueden ser del tipo denominado "de una sólo vez" donde los ingredientes se reaccionan y, simultáneamente, adquieren forma alveolar; o bien puede ser del tipo de dos fases, que requiere una formación anterior de un prepolímero.

450 Pueden usarse como reactivos con el polirol cualquiera de la amplia variedad de poli-isocianatos orgánicos, incluyendo poli-isocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos o sus mezclas. Se prefieren di-isocianatos líquidos. Como componentes pueden citarse los siguientes ejemplos:

- m-Fenilene diisocianato
- 2.4-Tolilene diisocianato
- 2.6-Tolilene diisocianato
- 460 Naftalina-1.5-diisocianato
- Naftalina-1.8-diisocianato
- 4.4'-Metileno-bis-(fenilisocianato)
- 4.4'-Metileno-bis-(tolilosocianato)
- 4.4'-Metileno-bis-(cilcohexiloisocianato)
- 465 1.6-Hxametileno-diisocianato

Una consideración general de los isocianatos y de su preparación ya ha sido convenientemente considerada.

470 La expresión "compuesto polifuncional" conteniendo un grupo hidrógeno activo, según se emplea en esta memoria se refiere a poliéster, poliéter y poliéster-poliéter-poliols que contienen grupos hidroxí finales.



Las composiciones catalizadoras de la invención son especialmente adecuadas para su uso en la reacción de poliisocianatos orgánicos de los antes descritos, con poliols de poliéster de elevado peso molecular. Este puede ser de unos 500 hasta unos 5000. Ejemplos de poliols de poliéster incluyen polietileno, éter glicol, 1.2- y 1.3-polipropileno éter glicol, 1.2-polidimetileno éter glicol, 1.4-politetrametileno éter glicol, polidecametileno éter glicol, así como productos de reacción de óxidos de alquilenos tales como óxido de propileno, óxido de etileno y copolímeros de óxido de propileno-óxido, con diols del tipo lineal y polios más elevados. Ejemplos de diols lineales referidos como reactivos con uno o más óxidos alquilenos, incluyen el glicol de etileno, el glicol de propileno, el 2-etilhexanediol-1.3, y ejemplos de polios superiores son el glicerol, trimetilolpropano, 1.2.6-exanetriol, pentaeritritol y sorbitol.

Otra clase de polios de poliéster son los copolímeros en bloque que tienen una cadena continua de un tipo de enlace oxialquilenosconectado a bloque de otro tipo de oxialquileno. Ejemplos de los mismos son los productos de reacción de los glicoles de polipropileno que tienen pesos moleculares promedios de 500 a 5000 con una cantidad de óxido de etileno desde el 5 al 25% por peso, del glicol de polipropileno de iniciación. Otra clase de tales copolímeros en bloque se representa por los productos correspondientes de reacción del óxido de propileno, con glicoles de polietileno.

Entre los poliésteres que resultan adecuados reactivos para los isocianatos están los que tienen grupos terminales conteniendo hidrógeno, preferiblemente con predominación de los grupos hidroxilos. Tales poliésteres in-

17 EN



505

cluyen productos de reacción de poliolis alifáticos de bajo peso molecular conteniendo, aproximadamente, de dos a diez átomos de carbono, por ejemplo, glicol de etileno, glicol de dietileno, glicol de propileno, glicol de neopentil, glicol de dipropileno, glicerina, con ácidos policarboxílicos, teniendo de dos a treinta y seis átomos de carbono, por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, ácido sebácico, ácidos isoceebácicos, ácidos ftálicos y ácidos dímeros tales como los obtenidos por acoplamiento de dos moléculas del ácido linoleico.

510

515

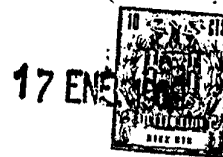
Los productos de materiales alveolares de poliuretano se obtienen mediante la reacción de reactivos que forman el poliuretano, es decir, el compuesto polifuncional que contiene un grupo hidrógeno activo y el isocianato polifuncional. La cantidad de éste utilizada es generalmente suficiente para reaccionar con los grupos de hidrógeno activo del poliol utilizado y con otros ingredientes conteniendo tales grupos de hidrógeno activo, presentes en la mezcla de la reacción. Esta cantidad puede ser tal que proporcione una relación de grupos NCO:OH dentro de la gama de 0.9 a 1,5:1 siendo la relación NCO:OH preferida, aproximadamente 1,0:1 á 1,2:1. El producto resultante de la reacción se expande con el agente de sopladura que, generalmente, el bióxido de carbono formado de la reacción entre el exceso de poliisocianato y agua; o un gas formado por la volatilización de un impulsor de gas fácilmente licuado, tal como el halógeno alcano-sustituído (hidrocarburos fluorinados o sus mezclas teniendo de 1 á 4 átomos de carbono en la cadena de éste) o un gas formado por la descomposición de un compuesto tal como el carbonato de amonio. Las condiciones reales de la reacción

520

525

530

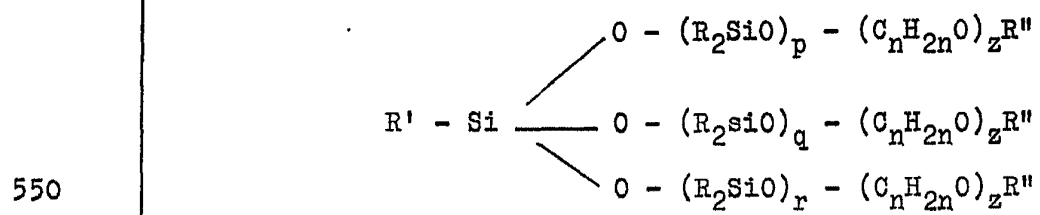
535



pueden variar desde la temperatura ambiente hasta los 150^o C. o más.

540 La mezcla de poliisocianatopiliol puede reaccionar en presencia de varios coadyuvantes, tales como activadores, agentes de dispersión, emulsificadores y similares.

545 Los agentes de dispersión y los emulsificadores normalmente usados, incluyen polietilenofenolésteres, mezclas de ésteres de alcohol del ácido carboxílico, sulfonatos solubles en aceite, copolímeros en bloque de siloxanooxialkileno y similares. Los coadyuvantes preferidos de este grupo, en el presente caso, son los copolímeros en bloque de siloxanooxialkileno, de la fórmula general



555 en la que R, R' y R'' son radicales C₁₋₁₈alquilos; p, q y r son números enteros desde 2 á 13, y -(C_nH_{2n}O)_z es un bloque polioxialkileno que es, preferentemente, un bloque de polioxietileno conteniendo desde 10 á 50 de cada unidad de oxialkileno. De los copolímeros en bloque de siloxano-oxialkileno se puede disponer comercialmente, conocidos por la nomenclatura de (Silicone-L-520) en que la fórmula general anterior: R = CH₃, R' = C₂H₅, R'' = C₄H₉, p = q = r = 7 y el bloque -(C_nH_{2n}O)_n es un bloque polioxietileno-polioxipropileno conteniendo unas 50 unidades de cada mitad de polioxialkileno. El catalizador de la presente invención puede utilizarse juntamente con otros adecuados y/o activadores convenientes empleados, para diferentes fines, en la formación de materiales alveolares de

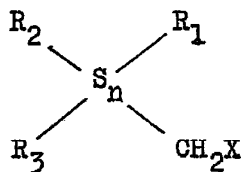
560

565 poliuretano. Los mismos incluyen compuestos órgano-están-

.17 EN



nicos de la fórmula general



570 en la que CH₂X representa un radical alcano hidrocarburo de 1 a 18 carbonos; R₁, R₂, y R₃ representan un radical alcano hidrocarburo de 1 a 18 carbonos, hidrógeno, halógeno y o radical ariloxi hidrocarburo, R₁, R₂, R₃, siendo iguales o diferentes, y además, dos miembros del grupo R₁, R₂, R₃ juntamente pueden ser oxígeno o azufre. Los elementos de esta clase de compuestos incluyen los siguientes componentes específicos:

- 575 Estaño de tetrametilo
- estaño de tetra-n-butilo
- 580 estaño de tetraoctilo
- estaño de dimetildioctilo
- biocloruro de estaño di-n-butilo
- fluoruro de estaño de dilaurilo
- tráyoduro de estaño 2-etilexil
- 585 óxido de estaño di-n-octilo
- diacetato de estaño di-n-butili
- (monobutilmaleato)-bis-estaño de di-n-butilo
- (2-etilexanoato)-bis-estaño de di-2-etilexil
- acetonato-estaño de tri-n-butilo
- 590 distearato de estaño de dibutilo

Las sales orgánico estánnicas tales como el octoato estannoso y el oleato estannoso constituyen otra clase de compuestos de estaño normalmente empleados como activadores en reacciones para formación de materiales alveolares de poliuretano.

595 Debe tenerse en cuenta que con las composiciones

17 ENE.



600

catalizadoras de esta invención, las cantidades de ingredientes tales como sales organo-metálicas y siliconas antes mencionadas, normalmente empleadas en materiales alveolares de poliuretano, que forman ingredientes, pueden reducirse considerablemente.

605

La cantidad de la nueva composición catalizadora según la invención, que debe emplearse en la reacción de formación de naturales materiales de poliuretano, varía con arreglo al número de factores tales como la naturaleza del sistema preciso de polímero usado, las propiedades deseadas para el producto final, la temperatura a que se crea el material alveolar, la humedad atmosférica en el momento de elaboración, y otros factores similares. En general, la cantidad de tal clase de catalizador varía según, en algún grado, con la naturaleza del catalizador usado, así como si se emplean catalizadores secundarios.

610

615

En composiciones que contengan 100 partes por peso, de ingredientes de formación de poliuretano, la cantidad del catalizador puede variar desde unos 0,05 hasta 0,50 partes por peso, en la obtención de resultados efectivos. Debe reconocerse que estos datos no son limitativos a efectos de la invención, y que la cantidad de catalizador para cualquier formulación específica, se determina mejor empíricamente. Una ventaja de la invención es que para una aplicación específica se precisa normalmente una cantidad relativamente pequeña de catalizador.

620

625

Los siguientes ejemplos, no limitativos, ilustran la invención. En los mismos, todos los números señalan partes por peso.

17 ENF. 1959



EJEMPLO I

630 Parte A - Se preparó un ácido sulfónico mezclado y, poste-
riormente calentando en un recipiente adecuado, un ácido
sulfónico alquilbenceno en el que las cadenas alifáticas es-
taban ramificadas, y que tenía una longitud media de unos
11,5 ± 0,5 en la cantidad por 100 partes de peso, con 81
partes por peso de agua, y 10,2 partes, por peso, de al-
cohol etílico. Cuando esta mezcla, sometida a agitación,
alcanzó los 40°C fué un producto viscoso y denso. En este
635 momento obtuvo color obscuro. Se añadieron entonces 47,8
partes por peso de trietanolamina, mientras la mezcla se
agitaba y se mantenía a 40°C. Tras 3 horas la viscosidad
había disminuído y la mezcla se convirtió a un color ama-
rillo-naranja, Tras permanecer toda la noche a 40°C, la
640 emulsión obtenida por estas operaciones, se había separa-
do. De este producto, el ácido sulfónico se obtuvo por de-
cantación. Esye producto tenía un color ladrillo rosáceo
y el siguiente análisis por peso: trietanolamina alquilben-
zenosulfonato 60%; alquilbenceno no sulfonado 0,6%; alco-
645 hol etílico 4,2%; agua 34,2%.

Parte B - 50 partes por peso del ácido sulfónico neutrali-
zado, obtenido de la forma anterior (no contando el peso
de los contaminantes anotados) se mezclaron con 50 partes
por peso de trietanolamina, para formar un catalizador, según
650 la invención.

EJEMPLO II

75 partes por peso, del ácido sulfónico neutralizado, se-
gún el ejemplo I (no contando el peso de los contaminantes
anotados) se mezclaron con 25 partes por peso de trietil-
655 amina, obteniéndose un catalizador según la invención.

EJEMPLO III

25 partes por peso del ácido sulfónico neutralizado, según

17 ENC.



660 el ejemplo I y en sus mismas condiciones, se mezclaron con 75 partes, por peso, de tristilamina, obteniéndose un catalizador según la invención.

EJEMPLO 4

665 50 partes por peso, del ácido sulfónico neutralizado según el ejemplo I, debidamente se mezclaron con 50 partes por peso de triamina (en las mismas condiciones precedentes) obteniéndose un catalizador según la invención.

EJEMPLO 5

670 50 partes por peso, del ácido sulfónico neutralizado, según el ejemplo I y en las mismas condiciones descritas, se mezclaron con 50 partes de tri-n-propilamina, obteniéndose un catalizador según la invención.

EJEMPLO 6

50 partes por peso, del ácido sulfónico neutralizado, en las mismas condiciones que en el ejemplo I se mezclaron con 50 partes por peso de dipropilmonoetilamina, obteniéndose un catalizador según la invención.

EJEMPLO 7

675 Una mezcla de ácido alkilbencenosulfónico conteniendo cadenas alifáticas de unos 9 a 15 átomos de carbono, se neutralizó con dietanolmonopropanolamina, según el ejemplo I; 50 partes por peso de los ácidos neutralizados (no contando el peso de los contaminantes presentes) del procedimiento de neutralización, se mezclaron con 50 partes por peso, de trietanolamina, después, obteniéndose un catalizador según la invención.

EJEMPLO 8

685 Una mezcla de ácido alkilbencenosulfónico con cadenas alifáticas de unos de 9 a 15 átomos de carbono, se neutralizó con tripropanolamina según el ejemplo I; 50 partes por

690 peso, en las condiciones precedentes, de los ácidos neutra-
 lizados, del procedimiento de neutralización, se mezclaron
 después con 50 partes por peso de trietanolamina, obtenién-
 dose un catalizador conforme la invención.

EJEMPLO 9

695 Parte A - A un recipiente de reacción provisto de un con-
 densador, de un agitador y de un dispositivo externo de en-
 friamiento, se cargaron 102 partes de trielamina anhidro
 fría como el hielo (grado industrial). Mientras se mante-
 nía el contenido del recipiente de reacción a una tempera-
 tura entre 10° y 15° C se cargaron entonces, con agitación,
 700 unas 200 partes de ácido alquilbencenosulfónico lineal -
 (NACCONOL 98SA) caracterizado así:

TABLA I

ANALISIS TIPICO DEL ALKILATO LINEAL UTILIZADO PARA LA PRE-
 PARACION DEL ACIDO SULFONICO ORGANICO ACTIVO AL 97%

	<u>Distribución del carbono</u>	<u>97% NACCONOL 98SA</u>
705	C ₉	nada
	C ₁₀	17%
	C ₁₁	43%
	C ₁₂	33%
	C ₁₃	6%
710	C ₁₄	1%
	Mayor de C ₁₄	nada
	Peso molecular	unos 236
	Contenido de 2-fenil alcano	28%
	Bromo No.	Mayor que 0.01
715	Humedad	" " 0.01%

El análisis del alquilato utilizado para la prepara-
 ción del citado ácido alquilbencenosulfónico fué el que se
 expresa seguidamente:



TABLA II

720

ANALISIS TIPICO Y DATOS DE PROPIEDAD DEL ACIDO SULFONICO ALKILATO LINEAL MUY ACTIVO

<u>Análisis típicos</u>	<u>NACCONOL 98SA</u>
Acido sulfónico alquilato lineal %	97.00
Acido sulfúrico, %	1.6
725 Acidez total (como H ₂ SO ₄) %	16.4
Agua, %	0.1
Aceite libre (método del glicol) %	1.3
Indice de acidez mg.KOH/g.	188

Propiedades físicas

730 Peso específico 25 ^o /25 ^o C	1.056
Densidad, 25 ^o C l/g.	8.79
pH (solución acuosa al 1%)	2.7
Viscosidad, 25 ^o C centipoises	1600
735 Temperatura de descongelación (ASTM D-97-IP-15 método B gF)	10

La temperatura del contenido del recipiente de reacción se dejó aumentar a unos 25^o C para disminuir la viscosidad del contenido. Seguidamente se añadió ácido alquilbencenosulfónico lineal adicional, de manera que se cargaron un total de 318 partes de ácido alquilbencenosulfónico, siendo unas 4 horas el tiempo para adición del su total; el pH de la reacción resultante fué de 3. Después de haber cargado una adición de trietilamina (10 partes) para neutralizar la masa de la reacción a un pH neutro, la citada masa de reacción se calentó a una temperatura entre los 35^o y los 40^o C. El producto resultante de alquilbencenosulfonato lineal aminotrietil esencialmente anhidro fué un líquido claro, viscoso, color ámbar.

745

17 ENE



750 Al producirse el enfriamiento, el sulfonato se solidificó, obteniéndose un gel firme. La posterior disolución del sulfonato con agua (275 partes) a una concentración de sólidos de un 60% aproximadamente, resultó en 705 partes de solución del producto que estuvo comprendida de, aproximadamente el 59,2 % de alquilarilsulfonato de trietilamina.

755 Parte B - El ácido sulfónico neutralizado, así obtenido, se mezcló con una cantidad equivalente, por peso, de trietilamina para formar una composición típica también catalizadora, según la invención.

EJEMPLOS 10 - 11

760 Los componentes de la Tabla III que se expone seguidamente se combinaron con 50,2 partes de una mezcla de 80 partes 2,4- y 20 partes 2,6-tolileno diisocianato, en una máquina adecuada de carga de losas de uretano, operando al ritmo de 110 l.p.m.; el índice NCO/OH resultante para cada una de las formulaciones, fué de 1.06.

TABLA III

Formulación del componente	(partes por peso)	
	Ejemplo 10	Ejemplo 11
770 Poliol 300 peso molecular triol (Dow.CP.3000)	100	100
Agua	4.0	4.0
Catalizador del ejemplo 9	0,15	
id. id.		0.15
Silicona (DC-190)	1.20	1.20
775 Octoato estannoso	0.27	0.27

‡ Libre de contaminantes de las estructuras del material alveolar.

Las propiedades físicas del uretano resultante se dan en la Tabla IV que sigue:

17 EN



780

TABLA IV^a.

		(partes por peso)	
<u>Propiedad física</u>		<u>Ejm. 10</u>	<u>Ejm. 11</u>
	Densidad	1.41	1.44
	Extensión	18	18
	Elongación	260	260
785	Resistencia al desgarre	2.7	2.7
	Ajuste de compresión, 90%	4.8	7.0
	Rechazo de bolas	39	35
	Desvío carga indentación	45	44.5
	Dilatación IDL	5	5
790	Flujo de aire	3.5	3.8

Los resultados anteriores ponen de manifiesto la obtención de propiedades físicas excelentes de los materiales alveolares celulares de poliuretano mediante las composiciones catalizadoras de la invención. Asimismo, éstas han proporcionado el ritmo de reacción necesariamente rápido requerido por máquinas de carga de planchas, mientras que si se utilizan alquilbencenosulfanotas aisladamente, se obtiene un ritmo de reacción relativamente lento, que es inaceptable en la práctica comercial usando tales máquinas.

800

Finalmente se hace constar que en la presente invención caben cuantas variantes de ejecución sean posibles sin que se altere la esencia de la misma.



805

NOTA - Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta señalar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

810

1 - Procedimiento para obtención de un compuesto catalizador para producción de materiales alveolares, de poliuretano, caracterizado por el hecho de que en su composición interviene una mezcla de una amina alifática y una sal de aminas terciarias de un ácido alkilarilsulfónico.

815

2 - Procedimiento, según reivindicación 1^a caracterizado porque la mezcla de que se hace mención en la reivindicación precedente, contiene aproximadamente de un 10% a un 90% por peso, de la citada amina alifática, y aproximadamente de un 90% a un 10%, por peso, de la citada sal de aminas terciarias.

820

3 - Procedimiento, según reivindicación 2 caracterizado porque la citada sal amina es una sal amina terciaria de un ácido alkirilsulfónico.

825

4 - Procedimiento, según reivindicación 2 caracterizado porque la citada sal amina es una sal amina alifática hidroxisubstituida, de un ácido alkilarilsulfónico.

830

5 - Procedimiento, según reivindicación 2 caracterizado porque la citada amina alifática es una amina terciaria.

6 - Procedimiento, según reivindicación 5 caracterizado porque la amina terciaria es trietilamina.

7 - Procedimiento, según reivindicación 5 caracterizado porque la amina terciaria es dietilenetriamina.

17 ENE



835

8 - Procedimiento, según reivindicación 2 caracterizado porque la mezcla citada contiene aproximadamente de un 25% a un 75%, por peso, de la mencionada amina alifática, y aproximadamente de un 25% a un 75% por peso, en proporción, de sal amina ácida alkilarilsulfónica, conteniendo aproximadamente de 9 a 15 átomos en la cadena alkilo.

840

9 - Procedimiento, según reivindicación 8 caracterizado porque la citada sal amina es una sal amino terciaria alifática, de un ácido alkilbenceno sulfónico.

10 -Procedimiento, según reivindicación 8 caracterizado porque la citada sal amina es una sal amini trialkil de un ácido alkilbencenosulfónico.

845

11 -Procedimiento, según reivindicación 10 caracterizado porque la citada sal amino trialkil es una trietilamina.

850

12 -Procedimiento, según reivindicación 8 caracterizado porque la citada sal amina es una sal amino terciaria alifática hidroxi-substituída, de un ácido alkilbenceno--sulfónico.

13 -Procedimiento, según reivindicación 12 caracterizado porque la sal amino terciaria alifática hidroxi--substituída es una sal trietanolamina.

855

14 -Procedimiento, según reivindicación 11 carecterizado porque el alkilo substituyente de la sal amino ácida alkilobencenosulfónica contiene un promedio aproximado de 11 y 12 átomos de carbono.

860

15 -Procedimiento, según reivindicación 13 caracterizado porque el alkilo substituyente de la sal amino ácida alkilbencenosulfónica contiene un promedio aproximado de 11 á 12 átomos de carbono.

16 -Procedimiento, según reivindicación 2 caracterizado porque la mezcla citada contiene aproximadamente el



865 50% por peso, de trietilamina, y aproximadamente el 50% por peso, de sal de trietilamina de un ácido alquilbenceno sulfónico, conteniendo un promedio aproximado entre 11 y 12 átomos de carbono por relación en la cadena alquilo.

870 17 - Procedimiento, según reivindicación 2 caracterizado porque la citada mezcla contiene aproximadamente el 50% por peso, de trietilamina y aproximadamente el 50% por peso de sal de trietilamina de un ácido alquilobenceno-sulfónico conteniendo un promedio aproximado de 11 á 12 átomos de carbono en la cadena alquilo.

875 18 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 17 caracterizado porque en el mismo se comprende una mezcla de, por lo menos, un compuesto polifuncional de isocianato con, por lo menos, un compuesto polifuncional, conteniendo un grupo hidrógeno activo en presencia de un compuesto catalizador que comprende una mezcla de una amina alifática y una sal aminoterciaria de un ácido alquilarilsulfónico, en presencia de un agente de sopladura.

880 19 - Procedimiento, según reivindicación 18 caracterizado porque el citado compuesto catalizador contiene, aproximadamente, de un 10% a un 90% de la citada amina alifática, y aproximada y correspondientemente, de un 90% a un 10% por peso, de la mencionada sal amino terciaria.

885 20 - 20 - Procedimiento, según reivindicación 19, caracterizado porque el citado compuesto catalizador está constituido por una amina terciaria y una sal amino terciaria alifática, de un ácido alkinbencenosulfónico, en el que el alquilo substituyente unido al núcleo de benceno contiene, aproximadamente de 9 a 13 átomos de carbono.

890 21 - Procedimiento, según reivindicación 19 caracterizado porque el citado compuesto catalizador se halla for-

17 ENE. 19



895 mado por una amina terciaria y una sal amino terciaria alifática hidroxí-substituída, de un ácido alkilbencenosulfónico, en el que el alkilo substituyente, unido al núcleo de benceno, contiene, aproximadamente de 9 a 15 átomos de carbono.

900 22 - Procedimiento, según reivindicación 20 caracterizado porque el mencionado compuesto catalizador se halla constituido por una mezcla de trietilamina y una sal de trietilamina, de un ácido alkilbencenosulfónico, conteniendo, aproximadamente un promedio de 11 a 12 átomos de carbono, en la cadena alkilo, unida al núcleo de benceno.

905 23 - Procedimiento, según reivindicación 20 caracterizado porque el mencionado compuesto catalizador está formado por una mezcla de trietilamina y una sal de trietilamina, de un ácido alkilbencenosulfónico, conteniendo un promedio aproximado entre 11 y 12 átomos de carbono en la cadena alkilo, unida al núcleo de benceno.

910 24 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material alveolar de uretano es preparado mediante un proceso que comprende una mezcla de, por lo menos, un compuesto polifuncional de isocianato con, por lo menos, un compuesto polifuncional, conteniendo un grupo hidrógeno activo en presencia de un compuesto catalizador que comprende: una mezcla de una amina alifática, y una sal aminoterciaria de un ácido alkilarilsulfónico, en presencia de un agente de soplado.

915 25 - Procedimiento, según reivindicación 24 caracterizado porque el citado compuesto catalizador contiene, aproximadamente del 10% al 90%, por peso, de la citada amina alifática, y, aproximadamente, del 90% al 10% por peso, de la citada sal amino terciaria.

920 26 - PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE UN COMPUESTO

17 EN



CATALIZADOR PARA PRODUCCION DE MATERIALES ALVROLARES.

93o

Todo según se describe en esta memoria, que consta treinta y dos hojas foliadas y escritas por una cara, con novecientas treinta y una líneas.

Madrid 17 enero 1969

p.a.