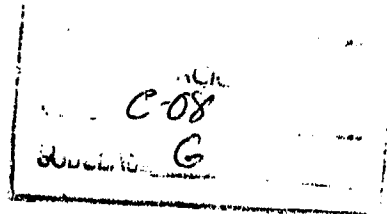




1969

372182



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, USA

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA ESPUMA DE POLIURETANO".

Prioridad: de la solicitud de patentes estadounidenses
No. 765.012 del 4 de Octubre de 1968; y No.
821.085 del 1 de Mayo de 1969.



OCT. 1965

1 ANTECEDENTES DEL INVENTO

5 La manufactura de productos o espumas de poliuretano celular flexible y de revestimientos de poliuretano vulcanizables por la humedad son industrias bien establecidas. Las espumas flexibles se preparan haciendo reaccionar un isocianato orgánico con uno o más compuestos conteniendo hidrógeno activo, como poliéterpolicioles, poliésterpolicioles o poliaminas en presencia de un agente de espumado. Los revestimientos de poliuretano vulcanizables por la humedad son soluciones de prepolímeros terminados en isocianato que se vulcanizan o secan al ser expuestos al aire por reacción de los grupos isocianato libres con la humedad atmosférica.

10 En los últimos años, se ha desarrollado una gran masa de técnicas relativas a la preparación de espumas flexibles. En su mayor parte, esta información se refiere al uso de di-isocianatos aromáticos, especialmente di-isocianato de tolueno. Aunque pueden prepararse fácilmente espumas flexibles con excelentes propiedades físicas a partir de isocianatos aromáticos, generalmente están expuestas a la decoloración por exposición al calor y a la luz. La decoloración es especialmente molesta en las aplicaciones en que son importantes las propiedades estéticas, tales como prendas de vestir,

25 372182



1968

1

5

10

15

20

25

forros de cortinas y amoblamiento.

Es sabido que los productos de poliuretano a base de isocianatos alifáticos son más resistentes a la decoloración que los preparados a partir de isocianatos aromáticos. Por lo tanto, el operario experto se inclinará hacia el uso de isocianatos alifáticos en la preparación de espumas no decolorantes. Sin embargo, el uso de isocianatos alifáticos en la preparación de espumas flexibles no ha tenido éxito en el sentido de la operabilidad del procedimiento y de las propiedades de la espuma. Así, cuando el di-isocianato de tolueno ha sido sustituido por di-isocianatos alifáticos en procesos comerciales regularmente utilizados para la manufactura de espuma de uretano flexible, no se han conseguido buenos resultados incluso aunque se hayan utilizado unas concentraciones mayores de catalizador para compensar la menor reactividad de los isocianatos alifáticos. Como ilustración citaremos: En la patente estadounidense 3.352.803, Hogg et al. describen el uso de catalizadores convencionales de espumado en la preparación de espumas a partir de un di-isocianato alifático, un triol, agua y una fuente de peróxido de hidrógeno. Con objeto de espumar y vulcanizar, las sustancias reaccionantes deben ser calentadas en una estufa durante un periodo de tiempo prolongado. Las



OCT. 1968

1 espumas resultantes, como indican los ejemplos, con-
tienen celdillas cerradas y presentan densidades ele-
vadas (4,0 libras/pie³, 0,064 g/cc). En la patente
francesa 1.481.815 se describe un procedimiento para
5 la preparación de espumas flexibles en el que se mez-
clan un poliol, agua y un di-isocianato alifático, en
presencia de un catalizador organometálico. El tiem-
po requerido para la formación de espuma es relativa-
mente largo (alrededor de 7 minutos) a menos que se
10 aplique calor y las densidades de las espumas descri-
tas son del orden de 4 libras/pie³ (0,064 g/cc) o su-
periores.

En contraste, pueden prepararse espumas de
celdilla abierta de di-isocianato de toluileno, de
15 gran calidad y con densidades de unas 2 libras/pie³
(0,032 g/cc) por procedimientos a base de prepolíme-
ros o en una sola operación, en los que los ingredien-
tes se mezclan aproximadamente a la temperatura am-
biente y, al cabo de un periodo prácticamente corto,
20 están totalmente formadas y suficientemente vulcani-
zadas para permitir la manipulación de las mismas. Es-
tos procedimientos se prestan fácilmente a la produc-
ción continua y eficiente de espuma. Sin embargo, co-
mo se ha discutido anteriormente, estas espumas de
25 isocianato aromático están expuestas a la decoloración.

370102



OCT. 1963

1

5

10

Los revestimientos de poliuretano vulcanizable por la humedad a base de isocianato alifático están siendo utilizados ampliamente en aplicaciones tales como revestimientos de suelos y acabados de la madera debido a su resistencia a la decoloración. Sin embargo, su aceptación ha sido limitada debido a la lentitud de los grupos isocianato alifáticos para reaccionar con el agua atmosférica para vulcanizar y endurecer el revestimiento.

RESUMEN DE LA INVENCION

15

20

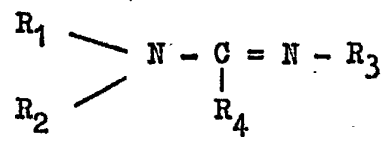
Este invento proporciona procedimientos para la preparación de poliuretanos flexibles de celdilla abierta y revestimientos vulcanizables por la humedad de poliuretano a base de isocianato alifático. Las espumas se preparan haciendo reaccionar un poliéster-poliol o poliéter-poliol con un peso equivalente medio de 500 aproximadamente como mínimo y 1-10 partes en peso de agua por cada 100 partes de poliol con alrededor de 0,7-1,3 equivalentes de un poli-isocianato orgánico por equivalente de agua más poliol, en presencia de 0,02-10 partes en peso por cada 100 partes de poliol más poli-isocianato de por lo menos una amidina sustituida de fórmula:

25

372102



1



5

10

15

donde R_1 y R_2 son, independientemente, alquilo C_1-C_4 o alquilo C_1-C_4 sustituido, R_3 es alquilo C_1-C_{18} o alquilo C_1-C_{18} sustituido y R_4 es hidrógeno, alquilo C_1-C_5 o alquilo C_1-C_5 sustituido, siendo los sustituyentes en cada caso por lo menos un grupo alcoxilo C_1-C_4 ; o bien una o las dos parejas R_1-R_2 , R_1-R_3 , R_1-R_4 , R_2-R_3 , R_2-R_4 o R_3-R_4 están unidas entre sí para formar uno o dos anillos de 5 a 9 miembros constituidos por átomos de carbono y no más de 2 heteroátomos, incluidos los átomos de nitrógeno amidínicos, pertenecientes al grupo formado por nitrógeno, oxígeno y azufre.

Una realización preferida es la preparación de espuma flexible de celdilla abierta, no decolorante, cuando el poli-isocianato orgánico utilizado es un poli-isocianato alifático.

20

25

Los revestimientos vulcanizables por la humedad se preparan haciendo reaccionar alrededor de 1,4-2,1 equivalentes de un poli-isocianato alifático con aproximadamente 1 equivalente de un poliol como mínimo, para preparar un prepolímero terminado en isocianato, introduciendo alrededor de 0,05-2,0 % en peso, calcu-



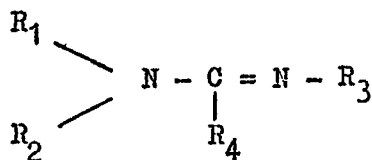
1. 1963

1 lado sobre el peso total de la composición para re-
vestimiento, de un catalizador de amidina sustituida
como el descrito anteriormente y aplicando una solu-
5 ción de dicho prepolímero y catalizador en un disol-
vente inerte a un substrato, con lo que los grupos iso-
cianato libres reaccionan con el agua atmosférica pa-
ra vulcanizar el revestimiento.

Descripción detallada

10 El término "equivalente" significa un peso
equivalente químico. La estequiometría y los equiva-
lentes de los materiales aquí indicados están basados
únicamente en la reacción de los grupos hidroxilo y
del agua con los grupos isocianato para preparar las
15 espumas y revestimientos de este invento y se supone,
como ya ha sido aceptado en la técnica, que un grupo
hidroxilo libre reacciona con un grupo isocianato li-
bre y una molécula de agua reacciona con dos grupos
isocianato libres.

20 Los catalizadores utilizados en este invento
son amidinas sustituidas de fórmula



25 donde R_1 y R_2 son, independientemente, alquilo C_1-C_4



1968

1 donde R_5 , R_6 , R_7 y R_8 son, independientemente, hi-
drógeno o alquilo C_1-C_4 , m es un número entero de
2 a 4 y n es un número entero de 3 a 7. Estas amidi-
5 nas son especialmente activas en la promoción de la
reacción entre agua e isocianato y las espumas re-
sultantes poseen unas propiedades físicas superio-
res. Dentro de esta clase, son especialmente prefe-
ridos los compuestos 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5
y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7. Otros compues-
10 tos representativos de esta clase son 1,4-diazabici-
clo[3.3.0]octeno-4; 2-metil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]-
noneno-5; 2,7,8-trimetil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]none-
no-5; 2-butil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5; y
1,9-diazabicyclo[6.5.0]trideceno-8. El compuesto
15 N' -ciclohexil- N,N -dimetilformamidina es también pre-
ferido debido a su actividad y a la gran calidad de
las espumas resultantes de su uso.

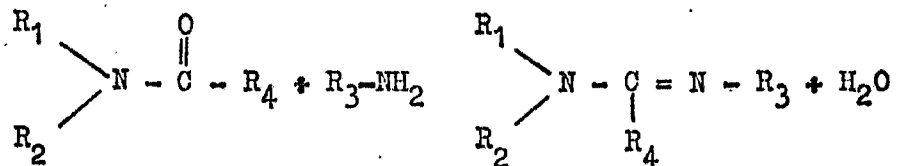
Otras amidinas representativas útiles en es-
te invento son N' -metil- N,N -di- n -butilacetamidina,
20 N' -octadecil- N,N -dimetilformamidina, N' -ciclohexil-
 N,N -dimetilvaleramidina, 1-metil-2-ciclohexilimino-
pirrolidina, 3-butyl-3,4,5,6-tetrahidropirimidina,
 N -(hexiliminometil)morfolina, N -[α -(decilimino)etil]-
pirrolidina, N' -decil- N,N -formamidina, N' -dodecil-
25 N,N -dimetilformamidina y N' -ciclohexil- N,N -dimetil-



OCT. 1969

1 acetamidina. Las amidinas en las que R_1 y R_2 son me-
tilo, R_4 es hidrógeno y R_3 es alquilo o cicloalquilo
 C_8-C_{18} son compuestos nuevos.

5 Los catalizadores de amidina pueden ser pre-
parados por condensación de aminas alifáticas prima-
rias con amidas en las que el nitrógeno amídico es-
tá completamente alquilado. Una representación gene-
ral simplificada de esta reacción (en la que no se
indica la formación de productos intermedios) es la
10 siguiente:



15 La amida alquilada y la amina primaria pue-
den encontrarse dentro de la misma molécula, en cuyo
caso la condensación va acompañada de formación de
anillo. Los procedimientos específicos para la reali-
zación de esta condensación pueden encontrarse en
20 Ber. 92, 837 (1959) donde se describe la preparación
de N'-ciclohexil-N,N-dimetilformamidina a partir de
ciclohexilamina y N,N-dimetilformamida y en Ber. 99,
2015 (1966), donde se describe la preparación de
25 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5 por cierre de anillo

372182



1963

1 de 1-[3-aminopropil]-pirrolidona-2. Estos procedimientos
específicos son generalmente aplicables a la pre-
paración de todas las amidinas utilizadas en este
invento. La preparación del nuevo compuesto N'-decil-
5 N,N-dimetilformamidina está descrita en el Ejem-
plo 10.

En la preparación de espumas, el cataliza-
dor de amidina sustituida se emplea en la proporción
aproximada de 0,02 a 10 partes en peso por 100 par-
tes de isocianato más poliol. La cantidad exacta a
10 utilizar depende de la reactividad del isocianato uti-
lizado, de la escala de la operación de espumado y de
la velocidad de reacción deseada, pero puede ser de-
terminada rutinariamente por cualquier experto en la
15 técnica. Cuando se prepara una espuma a partir de
4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) en for-
ma discontinua en pequeña escala, son necesarias al-
rededor de 0,5-2 partes en peso de 1,5-diazabicyclo-
20 [4.3.0]noneno-5 (DBN) por 100 partes de isocianato
y poliol, para dar un tiempo de subida de la espuma
de unos 2 minutos. En las operaciones continuas a ma-
yor escala utilizando una máquina de espumar, la can-
tidad de DBN requerida se reduce a 0,1-0,5 partes.

25 Los catalizadores de amidina sustituida son



1968

1 muy activos en la catálisis de la reacción entre el
agua y un isocianato alifático. La reacción agua-
isocianato es catalizada preferencialmente cuando se
encuentran presentes en el mismo sistema el poliol y
5 el agua. De esta forma, se favorece la formación de
grupos urea sobre la formación de grupos uretano. La
catálisis activa de la reacción entre el agua y el
isocianato alifático constituye un aspecto importante
de este invento, ya que hasta ahora el inconveniente
10 principal para una preparación con éxito de espumas
de isocianato alifático residía en el hecho de que la
reacción entre el agua y el isocianato alifático trans-
curría demasiado lentamente para expansionar la formu-
lación de espuma efectivamente. Por consiguiente, las
15 espumas resultantes eran de densidad elevada y de for-
mación lenta. Esto ocurría aún cuando en la técnica
anterior se empleaban catalizadores que provocaban in-
tensamente la reacción entre el agua y el isocianato
aromático. Los catalizadores de este invento son tam-
20 bién efectivos para catalizar la reacción agua-isocia-
nato aromático y, por lo tanto, pueden ser utilizados
en la preparación de espumas a base de isocianato aro-
mático mediante técnicas que hacen uso de prepolíme-
ros, cuasi-prepolímeros y en una sola etapa. En los pro-
25 cesos en una sola etapa, se requieren catalizadores de

372122



1969

1 estaño u otros catalizadores para la formación de ure
tano además de la amidina sustituida en la preparación
de espumas. Los catalizadores representativos que pro-
vocan la formación de uretanos son las aminas terciar-
5 rias, como trietilendiamina, compuestos de organoesta-
ño, como dilaurato de dibutilestaño y las sales de
ácidos orgánicos de estaño divalente, como octoato
estannoso. Cuando se emplean las amidinas sustituidas
antes descritas en los sistemas a base de prepolímero
10 espumado en agua, cuasi-prepolímero o en una sola eta-
pa, la formulación se expande rápidamente para formar
espumas de densidad muy baja, en un tiempo de espumado
corto.

15 Los polioles que pueden ser utilizados en
la preparación de espuma son los polialquilenéter-po-
lioles y poliéster-polioles con un peso equivalente me-
dio de 500 como mínimo, aproximadamente. El peso equi-
valente preferido del poliol está comprendido entre
900 y 2000 aproximadamente. También se prefiere que
20 los grupos hidroxilo del poliol estén unidos a átomos
de carbono primarios debido a su mayor reactividad; no
obstante, también pueden encontrarse grupos hidroxilo
secundarios. Esto es especialmente cierto en la pre-
paración de espumas por procedimientos a base de cuasi-
25 prepolímero o en una sola etapa.

372122



3 OCT. 1968

1 Los poliéteres terminados en hidroxilo re-
presentativos son los polialquilenéter-polioles pre-
parados por polimerización o copolimerización de éte-
res cíclicos, como óxido de etileno, óxido de propi-
5 leno, óxido de trimetileno y tetrahidrofurano o por
polimerización o copolimerización de uno de estos éte-
res cíclicos en presencia de alcoholes polihídricos
como alcanodíoles o polioles alifáticos, como etilen-
glicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, glicerol,
10 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (normalmente
conocido por trimetilolpropano) o sorbitol. Los poli-
ésteres adecuados son los poliésteres terminados en
hidroxilo preparados a partir de uno o más ácidos di-
carboxílicos y uno o más compuestos dihidroxilados
15 alifáticos. Son ejemplos representativos de los ácidos
dicarboxílicos que pueden ser utilizados el ácido
succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácidos
bencenodicarboxílicos. Como ejemplos de compuestos hi-
droxílicos adecuados citaremos el etilenglicol, 1,2-
20 propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol,
1,4-butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol,
2,2-dimetil-1,3-propanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden
prepararse análogamente poliésteres que contengan
más de dos grupos hidroxilo, utilizando una o más sus-
25 tancias reaccionantes con no más de dos grupos fun-

372492



OCT. 1968

1 cionales. También se pueden emplear mezclas de polio-
les. Los poliéter-polioles y poliéster-polioles que
contienen como mínimo alrededor de 2,2 grupos hidroxilo
por molécula dan los mejores resultados en lo que
5 se refiere a las buenas propiedades físicas de las es-
pumas y, por lo tanto, son preferidos.

El término "poli-isocianato alifático" en el
sentido utilizado aquí incluye cualquier poli-isocia-
nato orgánico en el que los grupos isocianato estén
10 unidos a átomos de carbono saturados. Los poli-isocia-
natos cicloalifáticos y los poli-isocianatos que con-
tienen anillos aromáticos, como di-isocianato de xili-
leno, pueden ser utilizados siempre que cumplan la li-
mitación antes establecida. Los poli-isocianatos ali-
15 fáticos representativos son los siguientes: di-isocia-
nato de 1,4-tetrametileno, di-isocianato de 1,6-hexame-
tileno, di-isocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametile-
no, di-isocianatos de m- y p-xilileno, di-isocianato
de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xilileno, isocianato de
20 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, fenilen-bis
(isocianato de 2-otilo), di-isocianato de 4-metil-1,3-
ciclohexileno, di-isocianato de 2-metil-1,3-ciclohexi-
leno, 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) y
2,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo). Además,
25 pueden utilizarse di-isocianatos alifáticos que con-

37242



OCT. 1968

1 tengan uniones éster. Son ilustrativos de estos iso-
 cianatos el carbonato de bis(2-isocianatoetilo), fu-
 marato de bis(2-isocianatoetilo), 4-ciclohexen-1,2-
5 dicarboxilato de bis(2-isocianatoetilo) y ésteres al-
 quílicos inferiores de ácido 2,5-di-isocianato-valé-
 rico. Los poli-isocianatos que contienen 3 o más gru-
 pos isocianato por molécula, como isocianato de 2,4-
 bis(4-isocianatociclohexilmetil)ciclohexilo, también
 pueden ser utilizados pero, de preferencia, solo en
10 pequeñas cantidades en combinación con di-isocianatos.
 El isocianato preferido es el 4,4'-metilen-bis(iso-
 cianato de ciclohexilo) (PICM) debido a las espumas
 de gran calidad que forma y a su volatilidad relativa-
 mente baja. Las mezclas isoméricas de PICM que son lí-
15 quidas a la temperatura ambiente son especialmente pre-
 feridas debido a la conveniencia de su manipulación en
 las formulaciones para espuma. Estas mezclas PICM lí-
 quidas contienen menos del 26 % de isómero trans-trans
 y menos del 75 % de isómero cis-cis. Se preparan por
20 fosgenación de las correspondientes mezclas isoméricas
 de 4,4'-metilen-bis(ciclohexilamina) (PACH), por pro-
 cedimientos conocidos en la técnica, véanse las paten-
 tes estadounidenses 2.644.007, 2.680.127 y 2.908.703.
 Las mezclas de isómeros PACH que por fosgenación dan
25 PICM líquido son también conocidas en la técnica y

379402



T. 1969

1 pueden ser obtenidas por hidrogenación de metilendi-
anilina en condiciones suaves y/o por cristalización
fraccionada de mezclas de isómeros PACM, en presencia
de agua y alcoholes. En general, se prefieren los poli-
5 li-isocianatos que son líquidos a la temperatura ambiente
puesto que entonces el procedimiento de este
invento se realiza más fácilmente cuando todos los ma-
teriales se encuentran a la temperatura ambiente o li-
geramente superior. Si el isocianato utilizado es un
10 sólido a la temperatura ambiente, la reacción debe lle-
varse a cabo a una temperatura más elevada, a la que
el isocianato sea líquido.

Como se ha indicado con anterioridad, el pre-
sente procedimiento es también aplicable a la prepara-
15 ción de espumas derivadas de poli-isocianatos aromá-
ticos, entre los cuales se prefieren el di-isocianato
de 2,4-tolileno y de 2,6-tolileno y sus mezclas. Otros
poli-isocianatos aromáticos representativos son el 4,4'-
-metilen-bis(isocianato de fenilo) y los di-isociana-
20 tos de fenileno. En la patente estadounidense
3.080.329 se citan otros di-isocianatos aromáticos
útiles.

Las espumas pueden ser preparadas por el pro-
cedimiento de este invento utilizando las técnicas
25 prácticamente convencionales ya conocidas para la pre-



1 paración de espumas de poliuretano flexibles, espuma-
das con agua. Pueden emplearse procedimientos en una
sola etapa, empleando cuasi-prepolímero y empleando
prepolímero. Estas variaciones son conocidas y están
5 descritas en el Capítulo VII de "Polyurethanes: Che-
mistry and Technology", Parte II, Saunders y Frisch,
Interscience Publishers, 1964.

Un procedimiento preferido para la fabrica-
ción de espumas mediante este invento, que es espe-
cialmente útil para las espumas a base de di-isociana-
10 tos alifáticos, emplea dos etapas. En la etapa 1 se
prepara un prepolímero terminado en isocianato ha-
ciendo reaccionar alrededor de un equivalente del po-
liol con alrededor de 2,0-10,5 (x) equivalentes de
15 grupos isocianato alifáticos. El prepolímero puede ser
preparado por técnicas convencionales utilizadas en
la obtención de espumas de isocianato aromático, aun-
que debe tenerse en cuenta la reactividad menor de los
isocianatos alifáticos. Si se utiliza una cantidad de
20 isocianato inferior a la antes indicada, la viscosi-
dad del prepolímero será demasiado elevada para un es-
pumado apropiado. Esto se cumple especialmente en el
caso de los poliéster-policoles para los cuales la re-
lación de grupos isocianato a grupos hidroxilo debe
25 ser preferiblemente superior a 2,5. La mezcla del po-



1. 1968

1 li-isocianato y el poliol debe realizarse sin retraso
 indebido. Es conveniente agregar el poliol al poli-
 isocianato para reducir al mínimo la prolongación de
 cadena y mantener la viscosidad del prepolímero en un
5 nivel bajo. El curso de la formación de prepolímero
 puede ser seguido cómodamente determinando periódica-
 mente la concentración de grupos isocianato de la mez-
 cla de reacción hasta que se alcanza un nivel constan-
 te. Es conveniente calentar la mezcla para acelerar la
 formación de prepolímero. Se prefieren unas temperatu-
10 ras de 70° a 110°C aproximadamente. Los polioles que
 contienen grupos hidroxilo primarios requieren un
 tiempo de reacción de 1 a 12 horas aproximadamente, a
 80-100°C, para la formación de prepolímero mientras
 que los polioles con grupos hidroxilo secundarios re-
15 quieren como mínimo alrededor de 2 a 3 veces más. La
 formación de prepolímero puede ser acelerada también
 añadiendo catalizadores, como dilaurato de dibutil-
 estaño, sales de ácidos grasos de cinc y plomo y tri-
 etilendiamina.
20

 En la etapa 2 de los procedimientos preferi-
 dos de este invento el prepolímero de la etapa 1 se
 mezcla con aproximadamente 0 a 10 partes en peso de
 agua por 100 partes de poliol total utilizado, poli-
25 isocianato alifático adicional (y equivalentes) si



1 se desea y de 0,02 a 10 partes en peso, aproximada-
mente, del catalizador por 100 partes en peso de
isocianato más poliol utilizados en el procedimien-
to. En las etapas 1 y 2 se agrega isocianato alifá-
5 tico suficiente ($x + y$ equivalentes) para dar de
0,7 a 1,3 equivalentes de grupos isocianato por equi-
valente de grupos hidroxilo más agua utilizados en el
procedimiento. Así, si en la etapa 1 se agrega isocia-
nato suficiente para cumplir este requisito, no hay
10 necesidad de agregar más isocianato en la etapa 2.
Pueden adoptarse diversos procedimientos en la adi-
ción de los ingredientes en la etapa 2 al prepolíme-
ro. El isocianato puede ser agregado en primer lugar
en una operación independiente, seguido de la adi-
15 ción del poliol, agua y catalizador o bien todos los
componentes pueden ser agregados simultáneamente. Si
se desea, pueden agregarse todos los componentes ex-
cepto el catalizador y dejar la mezcla en reposo du-
rante un corto tiempo (normalmente no superior a al-
gunos minutos), seguido de la adición del cataliza-
20 dor. Cualquiera que sea el procedimiento utilizado,
una vez que el catalizador ha sido mezclado con el
prepolímero deben encontrarse presentes todos los
demás componentes.

25 Cuando el poliol es un poliéster, se prefiere



1 emplear el proceso a base de cuasi-prepolímero en el
que el polioliol se agrega en las dos etapas 1 y 2, ya
que de otra forma el prepolímero se volvería demasiado
viscoso para su manipulación conveniente. De preferen-
5 cia, en la etapa 1 se agrega como mínimo alrededor de
40-90 % en peso del poliéster. En general, es ventajoso
agregar menos de la totalidad del isocianato en la
etapa 1 para permitir pequeños ajustes posteriores en
el contenido en isocianato.

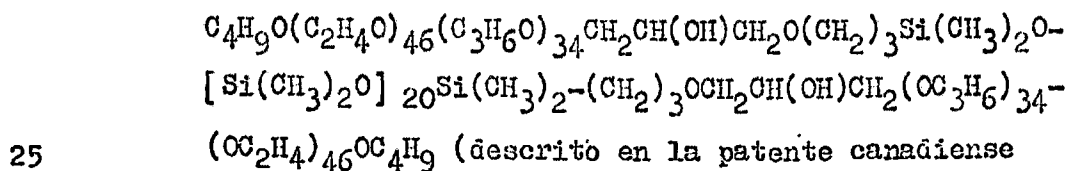
10 Como se ha indicado anteriormente, las técnicas
en dos etapas utilizando prepolímero y cuasi-prepo-
límero son preferidas porque las espumas resultantes
presentan unas propiedades físicas superiores a las de
las preparadas mediante el procedimiento en una sola
15 etapa, en el que el poli-isocianato, el agua y el po-
lioliol se hacen reaccionar prácticamente de forma simul-
tánea.

En la preparación de espuma, la cantidad de
agua a añadir depende en gran parte de la densidad de
la espuma deseada. En general, se prefieren alrededor
20 de 2 a 5 partes en peso de agua por cada 100 partes de
polioliol, lo que da una espuma con una densidad de 2 li-
bras/pie³ aproximadamente (0,032 g/cc). Con mayores can-
tidades de agua se obtienen espumas de densidad más ba-
ja y unas cantidades inferiores dan espumas de mayor den-
25



1 sidad, como es sabido en la técnica. Si se desea, pueden
utilizarse pequeñas cantidades de otros agentes es-
pumantes, tales como triclorofluorometano y cloruro de
metileno, en combinación con el agua para expandir las
5 espumas. En estos casos, la cantidad de agua necesaria
para dar una espuma de una densidad dada será ligeramen-
te menor; sin embargo, la cantidad de agua utilizada no
debe ser inferior a 1 parte en peso aproximadamente por
100 partes de polioli.

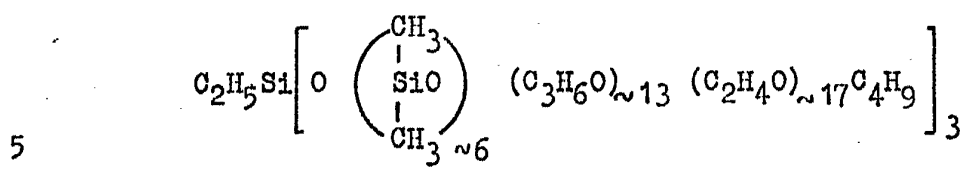
10 En la preparación de espumas por el procedi-
miento de este invento, normalmente es conveniente em-
plear un agente tensoactivo o una combinación de agen-
tes tensoactivos para obtener una estructura celular
uniforme en el producto final. Los copolímeros de blo-
15 que de polidimetilsiloxano-poliálquilen-éter, que son
empleados regularmente en la preparación de espumas de
poliuretano, son adecuados en la mayoría de los casos
cuando se utilizan en proporciones de alrededor de 0,1
a 3,0 partes por 100 partes de polioli. Son satisfacto-
rios los copolímeros de bloque hidrolíticamente esta-
20 bles de los cuales es ilustrativo el que responde a la
fórmula





1962

1 669.881) o los copolímeros de bloque sometidos a hidrólisis lenta tales como:



descrita en la patente estadounidense 2.834.748. Otros agentes tensoactivos no iónicos que pueden ser útiles en ocasiones son los materiales como los copolímeros de bloque de polioxipropileno-polioxi-etileno, aceites vegetales polietoxilados y monoésteres polietoxilados de sorbitol y ácidos grasos. Los agentes tensoactivos aniónicos de los cuales son ilustrativos el aceite de castor sulfonatado y el dioctil-sulfosuccinato sódico también son útiles, especialmente en los sistemas de poliéster. Además, pueden utilizarse pequeñas cantidades de aceites de silicona, como polidimetilsiloxano, clase 50 centistokes, para aumentar la apertura de las celdillas, pero no son necesarios. Si se desea, pueden añadirse a las formulaciones de espuma de este procedimiento otros aditivos como antioxidantes, estabilizadores, filtros de ultravioleta, plastificantes, pigmentos y cargas. También se pueden emplear en este procedimiento catalizadores convencionales de la espuma, a base de amina o estaño, junto con el catalizador de guanidina sustituida requerido. Los reguladores de las

10

15

20

25

372422



OCT. 1969

1 celdillas, como N,N-dimetilformamida, N-metilpirroli-
dona-2, tetrametilensulfona y dimetilsulfóxido, pue-
den ser útiles para aumentar la apertura de las cel-
dillas de las espumas. El uso de reguladores de las
5 celdillas en la preparación de espumas de esqueleto
de celdilla abierta está descrito en la patente esta-
dounidense 3.210.300 de Leib y Tufts, publicada el
10 de mayo de 1965. También pueden emplearse otras ope-
raciones convencionales tales como calentamiento para
10 aumentar la compresión permanente.

El procedimiento de este invento es útil pa-
ra la preparación de espumas flexibles en general y
más especialmente hace posible la preparación conti-
nua y eficiente de espumas flexibles basadas en poli-
isocianatos alifáticos. Debido a la actividad del ca-
talizador empleado, los ingredientes pueden ser mezcla-
dos a la temperatura ambiente. La formación de espuma
15 puede ser completada para los di-isocianatos alifáti-
cos tan rápidamente como para los sistemas de di-iso-
cianato de tolueno, es decir, en unos 2 minutos. No
es necesario machacar para obtener espumas de celdi-
lla abierta. Pueden prepararse fácilmente espumas con
20 unas densidades de 2 libras/pie³ (0,032 g/cc) aproxi-
madamente o incluso menos. No es necesaria la vulcani-
zación en estufa para conseguir buenas propiedades,
25

372102



NOV 1969

1 incluidas las de resistencia a la tracción y compresión permanente, cuando se utilizan los catalizadores preferidos para preparar las espumas. Las espumas a base de poli-isocianato alifático tampoco se decoloran cuando los componentes distintos del poli-isocianato alifático utilizados no son decolorantes.

5 Las composiciones para revestimiento de poliuretano, de un solo envase, vulcanizables por la humedad, son generalmente soluciones de prepolímeros terminados en isocianato que vulcanizan o secan cuando se exponen al aire por reacción de los grupos isocianato libres con el agua de la atmósfera. Seleccionando apropiadamente los polioles utilizados en la preparación del prepolímero y la relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo, las propiedades físicas de la película seca producida pueden ser variadas dentro de límites considerables. En las composiciones para revestimiento vulcanizables por la humedad a base de isocianatos alifáticos, el tiempo requerido para secar es frecuentemente tan prolongado que el uso de estos revestimientos es inconveniente. Debido a la excepcional capacidad de los catalizadores de este invento para catalizar la reacción de los grupos isocianato alifáticos con agua, la velocidad de secado o vulcanización de los revestimientos vulcanizables

10

15

20

25

372102



OCT. 1963

1 por la humedad derivados de poli-isocianatos alifáticos puede ser acelerada considerablemente mediante la adición de cantidades relativamente pequeñas de las guanidinas sustituidas descritas con anterioridad.

5 Cualquiera de los poli-isocianatos alifáticos antes descritos puede ser utilizado para preparar los revestimientos vulcanizables por la humedad de acuerdo con este invento.

10 Los dioles y polioles que pueden ser utilizados incluyen una amplia gama de materiales conocidos por los expertos en la técnica de los revestimientos de poliuretano. Están comprendidos los polialquiléneter-polioles y poliéster-polioles, que se pueden obtener ambos en la forma antes descrita. Estos polioles deben cumplir generalmente los requisitos de funcionalidad y peso equivalente indicados más adelante. Los polioles de bajo peso molecular, es decir, un peso molecular inferior a 350 aproximadamente, pueden ser utilizados con ventaja en mezcla con polioles poliméricos en algunas ocasiones. Son representativos de estos materiales el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6 y pentaeritritol.

25 En la preparación de revestimientos vulcanizables por la humedad, se utilizan alrededor de 1,4-

372,122



OCT. 1963

1 2,1 equivalentes de poli-isocianato por equivalente
de poliol. La funcionalidad del poliol o mezcla de
polioles utilizados está comprendida generalmente en-
tre 2 y 4 y de preferencia entre 2 y 3. Si se emplea
5 un isocianato de funcionalidad superior a 2, la fun-
cionalidad de los polioles debe ser ajustada hacia
abajo normalmente. El peso equivalente medio de los
polioles debe estar comprendido entre 90 y 560 apro-
ximadamente.

10 Las composiciones para revestimiento pue-
den ser preparadas por adición de un poli-isocianato
alifático a una mezcla anhidra de polioles y disol-
vente y calentando a temperaturas de hasta unos 100°C
hasta que la reacción es prácticamente completa. Si
15 se desea, puede invertirse el orden de adición. La
adición de los disolventes puede ser postpuesta hasta
que se ha formado el prepolímero. La formación del
prepolímero puede ser acelerada añadiendo pequeñas
cantidades (0,001-0,01 %) de catalizadores de organo-
20 estaño, como dilaurato de dibutilestaño. Como disol-
vente es adecuado cualquier líquido orgánico inerte,
relativamente volátil, en el que sean solubles las
sustancias reaccionantes y los productos. Por "inerte"
se entiende que las sustancias reaccionantes y los
25 productos diversos no reaccionan con el disolvente.



1969

1 Son disolventes representativos los hidrocarburos aro-
máticos como tolueno y xileno, ésteres como acetato de
etilo y acetato de β -etoxietilo, cetonas como metil-
5 etil-cetona y éteres como éter di-isopropílico. Las
cantidades y tipos de disolventes utilizados dependen
en gran parte de la viscosidad y de la velocidad de
evaporación deseada para el revestimiento.

Una discusión general útil de los revesti-
mientos vulcanizables por la humedad puede ser encon-
10 trada en el Capítulo X de "Polyurethanes: Chemistry and
Technology", Parte II, Saunders y Frisch, Interscien-
ce Publishers, 1964. Aunque gran parte de esta discu-
sión se refiere a revestimientos a base de poli-iso-
cianatos aromáticos, es ampliamente aplicable a los
15 revestimientos a base de poli-isocianatos alifáticos
si se tiene en cuenta la menor reactividad de los gru-
pos isocianato alifáticos.

Cualquiera de las amidinas sustituidas an-
tes descritas para uso en la preparación de espumas
20 puede ser utilizada en los revestimientos vulcaniza-
bles por la humedad. Los catalizadores preferidos son
los descritos anteriormente como preferidos en la pre-
paración de espumas, es decir aquéllos en los que una
de las parejas R_1-R_3 o R_2-R_3 forma un anillo de 5 a 7
25 miembros y una de las parejas R_2-R_4 o R_1-R_4 forma un

372102



1 anillo de 5 a 9 miembros, como se ha descrito ante-
riormente. Son especialmente preferidos los compues-
tos 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5 y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7. Las amidinas sustituidas pueden
5 ser utilizadas en cantidades que oscilan aproximada-
mente entre 0,05 % y 2,0 % en peso, calculado sobre
el peso total de la composición de revestimiento, pa-
ra acelerar efectivamente la vulcanización de las com-
posiciones de revestimiento vulcanizables por la hu-
medad. La cantidad exacta de catalizador varía con la
10 composición particular de revestimiento, la humedad
y la temperatura y la velocidad de vulcanización de-
seada. Las cantidades preferidas oscilan entre 0,2 %
y 1,0 % en peso. En el caso del 1,5-diazabicyclo-
15 [4.3.0]noneno-5, utilizado en una proporción de 0,25 %
en una composición para revestimiento típica a base
de 4,4'-metileno-bis(isocianato de ciclohexilo), el
tiempo necesario para que desaparezca la pegajosidad
es de 39 minutos y el revestimiento alcanza una du-
20 reza Sward de 32 en 24 horas a 75°F (24°C) y 50 %
de humedad relativa. La duración en el bote o dura-
ción operable de esta composición para revestimiento
después de la adición del catalizador de diazabicyclo-
noneno es alrededor de 20 horas. Los catalizadores
25 de este invento deben ser agregados a la composición



1 para revestimiento poco antes de ser aplicado este
último, debido a que la vida útil de la composición
para revestimiento es limitada en presencia del ca-
talizador, aunque sea en ausencia de humedad.

5 El uso de catalizadores de amidina sus-
tituida en las composiciones para revestimiento de
este invento reduce considerablemente el tiempo nece-
sario para que desaparezca la pegajosidad en los re-
vestimientos. Por lo tanto, los revestimientos se
10 vuelven duros y resistentes a los daños en un tiempo
mucho más corto que los revestimientos de la técnica
anterior. Los revestimientos son especialmente úti-
les como cubiertas no decolorantes para pisos y aca-
bados para madera.

15 El invento es ilustrado por los siguien-
tes ejemplos, en los que las partes y porcentajes se
dan en peso, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

20 En un reactor agitado, se prepara a la
temperatura ambiente una mezcla de 100 partes de un
poliéter-poliol con un peso equivalente de 1250 apro-
ximadamente (obtenido por condensación de óxido de
propileno con trimetilolpropano y terminación con
óxido de etileno, de forma que alrededor del 85 %
25 de los grupos hidroxilo son primarios, "Voranol

372102



1 CP-4601") y alrededor de 65,7 partes de una mezcla
líquida de estereoisómeros de 4,4'-metilen-bis(iso-
cianato de ciclohexilo), conteniendo alrededor de 20 %
5 de isómero trans-trans, 65 % de isómero cis-trans y
15 % de isómero cis-cis. La mezcla se calienta a
100°C y se mantiene a esa temperatura durante 3,5 ho-
ras aproximadamente. El prepolímero resultante se en-
fría a la temperatura ambiente y se guarda en depósi-
tos secos hasta que es necesario. El prepolímero tie-
10 ne un contenido en -NCO de 10,5 % y una viscosidad
Brookfield de unos 2000 cps a 25°C.

Se prepara una espuma flexible a partir
de este prepolímero mediante una técnica discontinua,
empleando la siguiente formulación:

15	Prepolímero de este ejemplo	165,7 partes
	p-Metoxibenzalmalonato de metilo	1,6 partes
	Fosfito de tri-isodecilo	3,3 partes
	Dimetilformamida	10,0 partes
20	Agente tensoactivo, copolímero de blo- que de polidimetilsiloxano-polial- quilenéter del tipo descrito en el Ejemplo 1 de la patente canadiense 669.881	0,18 partes
	Agua	3,6 partes
	1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5	1,77 partes

25 Los ingredientes de la formulación se in-
troducen en una vasija en el orden indicado y se mez-

372102



1969

1 clan utilizando un mezclador de laboratorio de gran
 velocidad (alrededor de 3000 rpm) durante unos 12 se-
 gundos. La mezcla resultante se vierte en una vasi-
 ja abierta y se deja espumar.

5 La espuma tiene un "tiempo de subida" o
 "tiempo de espurado" de unos 125 segundos y la es-
 tructura celular es suficientemente abierta para que
 no se observe ningún encogido. La densidad de la es-
 puma es de 2,2 libras/pie³ (0,035 g/cc). El tamaño
10 de celdilla es del orden de 64 celdillas/pulgada li-
 neal (25,2 celdillas/cm lineal). La compresión per-
 manente de esta espuma, y de todas las demás espumas
 descritas a continuación, se determina mediante el
 ensayo ASTM-D-1564-64T, Método B, utilizando unas
15 condiciones del 50 % de compresión durante 22 horas
 a 70°C, seguido de 30 minutos de recuperación. Cuan-
 do la espuma de este ejemplo es probada mediante es-
 te método después de vulcanizar durante 1 hora a
 120°C, la compresión permanente es del 11 %. Sin nin-
20 guna vulcanización, la compresión permanente es del
 24 %. Utilizando pruebas a mano, la resistencia a
 la tracción de esta espuma es comparable a la de una
 espuma comercial típica de densidad similar derivada
 de di-isocianato de tolueno y polioxipropilen-éter-
25 triol con un peso equivalente de 1000.

1	Dimetilformamida	10,0 partes
	Agua	3,6 partes
	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]noneno-5	1,56 partes

5 El tiempo de subida de esta espuma es alrededor de 130 segundos. Es de celdilla abierta, con un tamaño de unas 32 celdillas/pulgada lineal (12,6 celdillas/cm lineal). La densidad es de unas 3 libras/pie³ (0,048 g/cc).

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo ilustra la preparación en una sola etapa de una espuma a base de un di-isocianato aromático. Se utiliza la siguiente formulación:

15	Poliéter polirol, peso equivalente alrededor de 1000, obtenido por condensación de óxido de propileno con trimetilol-propano	100,0 partes
	Agente tensoactivo, copolímero de bloque de polidimetilsiloxano-poliálquilenéter, descrito en el Ejemplo 1 (a) de la patente estadounidense 2.834.748	0,5 partes
	Di-2-etilhexoato estannoso	0,38 partes
20	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]noneno-5	0,104 partes
	Agua	3,6 partes
	Di-isocianato de toluileno (80 % de isómero 2,4; 20 % de isómero 2,6)	45,4 partes.

25 Los ingredientes se introducen en una vasija en el orden indicado, se agitan fuertemente durante unos 10 segundos, se vierten en una vasija abierta y se



1 deja que espumen. El tiempo de subida es de unos
 80 segundos. La espuma tiene una densidad de 2,0 li-
 bras/pie³ (0,032 g/cc) y celdillas abiertas de un
 tamaño de 32-64 celdillas/pulgada lineal (12,6-25,2
 5 celdillas/cm lineal). La compresión permanente sin
 vulcanizar es del 19 %.

Se obtienen prácticamente los mismos resul-
 tados cuando se repite el procedimiento utilizando
 0,15 partes de trietilendiamina, catalizador de es-
 10 pumado a base de isocianato aromático muy conocido,
 en lugar del diazabiclononeno.

EJEMPLO 4

En un reactor agitado, se prepara a la tem-
 peratura ambiente una mezcla de unas 75 partes de
 15 poliéster-poliol con un peso equivalente de 1000 apro-
 ximadamente y una funcionalidad alrededor de 2,7 (ob-
 tenido por esterificación de ácido adípico con una
 mezcla de dietilenglicol y trimetilolpropano) y
 53,9 partes de la mezcla líquida de isómeros de 4,4'-
 20 metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) descrita en
 el Ejemplo 1. La mezcla se calienta a 100°C y se man-
 tiene a esa temperatura durante 1 hora aproximadamen-
 te. El producto resultante se enfría a la temperatu-
 ra ambiente y se guarda en vasijas secas hasta que
 25



1968

1 es necesario. El prepolímero tiene un contenido en
-NCO del 10,9 % aproximadamente.

5 Se prepara una espuma flexible a partir de
este prepolímero mediante un procedimiento que uti-
liza un cuasi-prepolímero, empleando la siguiente
formulación:

Prepolímero de este ejemplo	128,9 partes
Mezcla de isómeros de isocianato de 4,4'-metilen-bis-ciclohexilo del Ejemplo 1	15,0 partes
10 Poliéster-poliol de este ejemplo	25,0 partes
Agente tensoactivo de silicona para espumas flexibles de poliéster vendido por Union Carbide como "L-532". Descrito en Product In- formation Bulletin 50-6, "L-532, Silicone Surfactant for Poly- 15 ester Urethane Foam Formation", Febrero 1966, Unión Carbide	1,0 partes
Agua	3,6 partes
1,5-Diazabicyclo[4.3.0]noneno-5	0,83 partes

20 Los ingredientes se agregan en el orden in-
dicado a una vasija y se agitan fuertemente duran-
te unos 30 segundos; se vierte la mezcla resultan-
te en una vasija abierta y se deja espumar. El
tiempo de subida es alrededor de 210 segundos. La
espuma resultante tiene una estructura suficiente-
mente abierta para impedir el encogido. La densidad
25 es de 2,5 libras/pie³ (0,040 g/cc) y el tamaño de



OCT. 1960

1 celdilla es del orden de 32 celdillas/pulgada lineal (12,6 celdillas/cm lineal). La compresión permanente es del 73 % después de vulcanizar durante 1 hora a 120°C.

5 EJEMPLO 5

Se prepara un prepolímero mezclando 100,0 partes del poliéster polioliol descrito en el Ejemplo 4 con alrededor de 57,1 partes de isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo y calentando la mezcla durante 1 hora aproximadamente a 100°C. El prepolímero se enfría a la temperatura ambiente. Tiene un contenido en -NCO del 11,3 %.

Se prepara una espuma a partir del prepolímero utilizando la siguiente formulación:

15

Prepolímero de este ejemplo	157,1	partes
Agente tensoactivo descrito en el Ejemplo 4	1,0	partes
Agua	3,6	partes
1,5-Diazabicyclo[4.3.0]noneno-5	0,83	partes

20 Los ingredientes se agregan en el orden indicado a una vasija adecuada, se agita fuertemente durante unos 30 segundos, la mezcla resultante se vierte en una vasija abierta y se deja espumar.

El tiempo de subida es de unos 155 segundos. La espuma resultante tiene una densidad de 2,1 li-

25



1963

1 bras/pie³ (0,034 g/cc). La estructura celular es
 muy fina, 64 celdillas/pulgada lineal (25,2 celdi-
 llas/cm lineal), pero suficientemente abierta para
 5 impedir el encogido. La resistencia a la tracción
 manual es comparable a la de la espuma de di-isocia-
 nato de toluileno comercial descrita en el Ejemplo 1.
 La compresión permanente es del 92 % después de vul-
 canizar durante 1 hora a 120°C.

EJEMPLO 6

10 Se prepara una espuma por el procedimiento
 del cuasi-prepolímero descrito en el Ejemplo 4,
 utilizando la siguiente formulación:

	Prepolímero del Ejemplo 4	128,4 partes
15	Mezcla de isómeros de isocianato de 4,4'-metileno-bis-ciclohexilo del Ejemplo 1	15,0 partes
	Poliéster-poliol del Ejemplo 4	25,0 partes
	Dimetilformamida	15,0 partes
	Agente tensoactivo descrito en el Ejemplo 4	1,0 partes
	Agua	3,6 partes
20	N'-Ciclohexil-N,N-dimetilformami- dina	1,98 partes

25 El tiempo de subida de esta espuma es alre-
 dedor de 120 segundos sin encogido. La espuma tie-
 ne una densidad de 2,6 libras/pie³ (0,041 g/cc) con
 una estructura de celdilla abierta con un tamaño de

379402



OCT. 1968

1 celdilla del orden de 32-64 celdillas/pulgada lineal (12,6-25,2 celdillas/cm lineal). Tiene una compresión permanente del 58 % después de curar durante 1 hora a 120°C.

5 Cuando la N'-ciclohexil-N,N-dimetilformamida de la formulación de este ejemplo se sustituye por 3,4 partes de N'-decil-N,N-dimetilformamida y se añaden 5,0 partes de triclorofluorometano, se obtiene una espuma con un tiempo de subida de unos 10 175 segundos. Contiene alrededor de 8 celdillas/pulgada lineal (3,1 celdillas/cm lineal) y una estructura abierta.

EJEMPLO 7

15 Se prepara una espuma a base de poliéster mediante un procedimiento discontinuo en una sola etapa, empleando la siguiente formulación:

	Poliéster-poliol del Ejemplo 4	95,0 partes
	<u>Solución de activador I</u> (preparada previamente)	
	Poliéster-poliol del Ejemplo 4	5,0 partes
20	Di-2-etilhexoato de dibutilestaño	2,0 partes
	Di-2-etilhexoato estannoso	2,0 partes
	Cloruro de metileno	10,0 partes
	<u>Solución de activador II</u> (preparada previamente)	
25	Fomrez 77-86, agente de copulación para espumas de poliéster, Witco Bulletin nº F-6, Marzo 1967, Witco Chemical Co.	1,0 partes

37222



1963

1	N-etilmorfolina	0,4 partes
	Agua	2,5 partes
	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]noneno-5	1,04 partes
5	Mezclas de isómeros de 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) del Ejemplo 1	50,0 partes

Los ingredientes se agregan en el orden indicado a una vasija adecuada, se agita fuertemente durante unos 60 segundos, se vierte en una vasija abierta y se deja espumar. El tiempo de subida es de unos 150 segundos. La estructura celular de la espuma es abierta. Tiene una densidad de 2,8 libras/pie³ (44,8 g/cc) y alrededor de 32 celdillas/pulgada lineal (12,6 celdillas/cm lineal). La compresión permanente sin vulcanizar es del 70 %. La resistencia a la tracción manual de esta espuma es menor que la de espumas similares preparadas mediante técnicas a base de prepolímeros o de cuasipropolímeros.

EJEMPLO 8

En un reactor agitado, se prepara a la temperatura ambiente una mezcla de 468 partes de un poliéter-poliol con un peso equivalente de 1480 aproximadamente (obtenido por condensación de óxido de propileno con trimetilolpropano y terminación con óxido de etileno, de forma que alrededor del 85 %

372102



1969

1 de los grupos hidroxilo son primarios) y unas 232 partes de la mezcla líquida de isómeros de 4,4'-metileno-
bis(isocianato de ciclohexilo) descrita en el Ejemplo 1.
La mezcla se calienta a 100°C y se mantiene a esta
5 temperatura durante 1 hora aproximadamente, después se
enfria y se guarda en vasijas secas hasta que es necesaria. El prepolímero tiene un contenido en -NCO del
8,7% aproximadamente.

10 Se prepara una espuma de forma continua a partir de este prepolímero, introduciendo las siguientes corrientes en las proporciones indicadas en la cabeza de mezcla de una máquina de espumado como las descritas en IR-32, "Metering and Mixing Equipment for
15 the Production of Urethane Foam Products" por S.A. Stewart, E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware. Las temperaturas de las corrientes también están indicadas.

Corriente 1 (Temperatura 46°C)

Prepolímero de este ejemplo	100,0 partes
20 p-Metoxibenzalmalonato de metilo	1,0 partes
Fosfito de tri-isodecilo	2,0 partes
Aceite de polidimetilsiloxano, clase 50 centistokes	2,0 partes

Corriente 2 (Temperatura 31°C)

25 Agua	1,7 partes
---------	------------

379402



1 N-metil-2-pirrolidona 6,0 partes
 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]noneno-5 0,1 partes

 La mezcla que sale de la cabeza mezcladora de la máquina de espumado se dirige a unas vasijas abiertas y se deja espumar. El "tiempo de subida" o "tiempo de espumado" de esta formulación es 135 segundos. Después de permanecer en reposo durante 7 días a 25°C y 50 % de humedad relativa, la espuma tiene una densidad de 3,1 libras/pie³ (0,050 g/cc) y una resistencia a la tracción de 23 psi (1,6 kg/cm²) a un alargamiento a la ruptura del 200 %. La estructura celular es uniforme con finas celdillas abiertas. La compresión permanente sin ninguna vulcanización es solamente del 16 %. Las propiedades citadas se miden de acuerdo con los métodos ASTM-D-1564 para espumas de poliuretano flexibles.

5
10
15

EJEMPLO 9

Se prepara N'-n-decil-N,N-dimetilformamida de la siguiente forma:

20 A una solución de 27,4 g de N,N-dimetilformamida en 50 ml de éter de petróleo, agitada bajo nitrógeno y enfriada en hielo, se añade gota a gota una solución de 23,1 g de POCl₃ en 40 ml de éter de petróleo. La mezcla de reacción se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. A esta mez-

25



1 cla se añade gota a gota una solución de 19,6 g de
n-decilamina en 40 ml de éter de petróleo. La mez-
cla de reacción se deja en reposo durante 2 días a
5 la temperatura ambiente. Se forman dos capas que se
separan. A la capa inferior se agrega lentamente una
solución de 40 g de hidróxido sódico en 500 ml de
agua. La suspensión resultante se extrae con éter de
petróleo y los extractos combinados se secan sobre
carbonato potásico. El disolvente se separa del ex-
10 tracto seco por evaporación a presión reducida. Des-
pués el residuo se destila a vacío para obtener el
producto, p.e. 98°C a 0,04 mm de mercurio.

Análisis para $C_{13}H_{28}N_2$:

Calculado: C, 73,3; H, 13,2; N, 13,2 %

15 Encontrado: C, 73,7; H, 13,4; N, 12,2 %

Las otras amidinas pueden ser preparadas de
forma similar.

En el siguiente ejemplo de composición para
revestimiento, las propiedades físicas se miden en
20 la forma indicada a continuación:

Dureza Sward - Sward Hardness Rocker, Official
Digest, Federation of Paint and Varnish Production
Clubs 26, 1030-1038 (1954). Vidrio patrón = 100.

Dureza al lápiz - ibid., 28, 232 (1956)

25 Propiedades de tensión-alargamiento - ASTM-D-412
velocidad de la cabeza cruzada = 2"/minuto (5,1 cm/mi-

372132



1 nuto).

EJEMPLO 10

5 A 112 partes de la mezcla de isómeros de 4,4'-
-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) descrita en
el Ejemplo 1 se añade una solución seca de 100 par-
tes de polipropilen-éter-triol (peso equivalente
210, preparado por condensación de óxido de propile-
no con glicerol) en 318 partes de xileno. La mezcla
se calienta a unos 90°C durante 4 horas aproxima-
10 damente, hasta que se alcanza la proporción teóri-
ca de grupos -NCO de 3,02 % en peso. En la composi-
ción para revestimiento resultante se disuelven al-
rededor de 2 partes de 4,4'-butiliden-bis-(6-terc-
butil-m-cresol) y 2 partes de p-metoxibenzalmalonato
15 de metilo como estabilizadores.

A dos porciones de esta composición para re-
vestimiento, se añade 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5
en cantidades de 0,25 % y 0,50 % en peso, calculado
sobre el peso total de la composición para revesti-
20 miento. A título comparativo, se añade 1,0 % en pe-
so de dilaurato de dibutilestano a una tercera por-
ción de la composición para revestimiento.

Rápidamente se preparan unas películas esti-
radas de 3 mils (0,075 mm) de espesor en húmedo a
25 partir de 4 porciones de la composición para reves-

372102



1

timiento catalizada. Las características de vulcanización de las muestras a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa están tabuladas a continuación.

5

<u>Catalizador</u>	<u>1,5-Diazabicyclo- 4.3.0 noneno-5</u>	<u>Dilaurato de dibutilestano</u>	
Cantidad de catalizador, %	0,25	0,50	1,0
Duración calculada en el bote	22 horas	<10 min.	>1 año
Tiempo para que de sarezca la pegajosidad, minutos	39	8	90
<u>Dureza Sward, después de desaparecer la pegajosidad</u>			
Inmediatamente	10	18	4
1 hora	-	30	6
3 horas	26	38	18
1 día	32	40	28
3 días	-	48	38
<u>Dureza al lápiz, después de desaparecer la pegajosidad</u>			
Inmediatamente	6B	4B	6B
1 hora	5B	2B	5B
3 horas	3B	B	4B
3 días	B	B	B

10

15

20

25

También se preparan unas películas estiradas de 20 mils (0,501 mm) de espesor en mojado a partir de las mismas tres composiciones de revestimiento.

372102



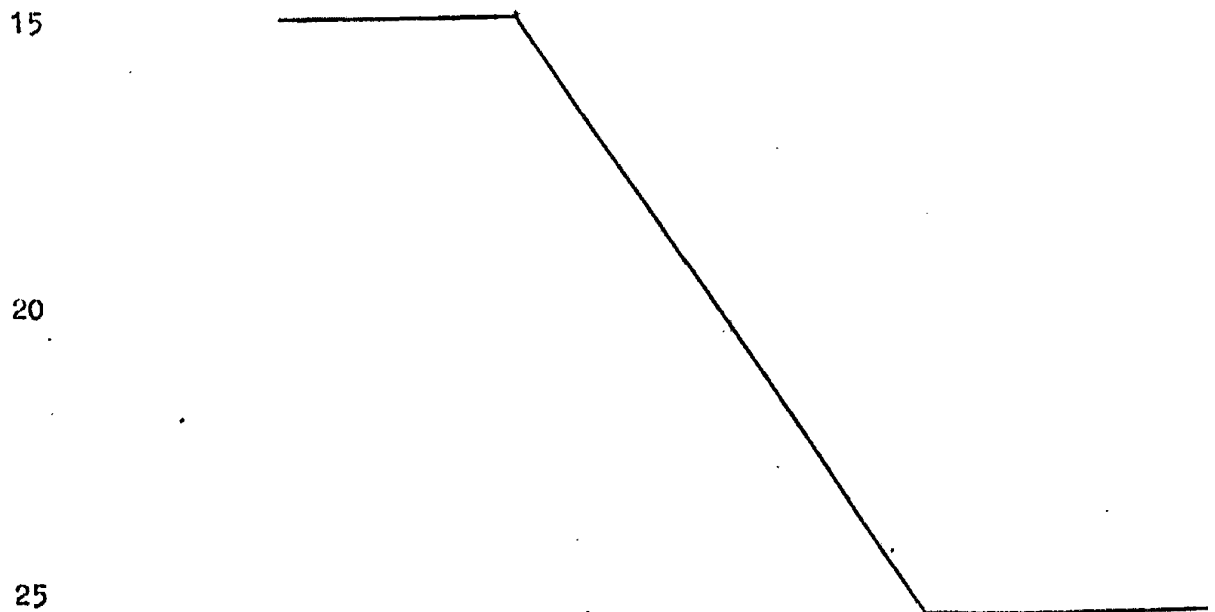
1960

1 to catalizadas y se vulcanizan durante 1 semana a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa. Las propiedades físicas de las películas resultantes están tabuladas a continuación.

5

<u>Catalizador</u>	<u>1,5-Diazabicyclo [4.3.0]noneno-5</u>	<u>Dilaurato de dibutilestafio</u>	
Cantidad de catalizador, %	0,25	0,5	1,0
R. Tracción, psi (kg/cm ²)	3940 (277)	4500 (316)	4315 (303)
10 Alargamiento a la ruptura, %	115	125	120
Módulo a 100 %, psi (kg/cm ²)	3650 (257)	3415 (240)	4050 (285)

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



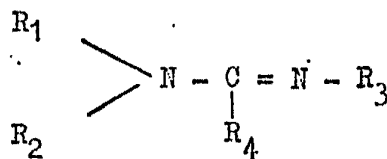


OCT. 1968

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano en el que (1) se hacen reaccionar x equivalentes de un poli-isocianato alifático, donde x es aproximadamente 2,0-10,5, con alrededor de 1 equivalente de un polialquilenéter-poliol o poliéster-poliol para preparar un prepolímero terminado en isocianato y (2) añadir al prepolímero de la etapa 1 alrededor de 0-1 equivalentes de un poliol, alrededor de 1-10 partes en peso de agua por 100 partes de poliol total utilizado en las etapas 1 y 2 e y equivalentes de un poli-isocianato alifático, proporcionando los equivalentes totales de poli-isocianato alifático utilizados ($x + y$) de 0,7 a 1,3 grupos isocianato por equivalente de poliol más agua presente y realizando la reacción entre el agua y el grupo isocianato en presencia de una amidina sustituida de fórmula:



donde R_1 y R_2 son, independientemente, alquilo C_1-C_4 o alquilo C_1-C_4 sustituido, R_3 es alquilo C_1-C_{18} o alquilo C_1-C_{18} sustituido, R_4 es hidrógeno, alquilo C_1-C_5 o alquilo C_1-C_5 sustituido, donde los sustituyentes en cada grupo R son uno o más grupos alcoxilo

372182



1960

1 C₁-C₄; o bien una o dos de las parejas R₁-R₂, R₁-R₃,
R₁-R₄, R₂-R₃, R₂-R₄ y R₃-R₄ están unidas entre sí
5 para formar uno o dos anillos de 5 a 9 miembros cons-
tituidos por átomos de carbono y no más de 2 hetero-
átomos, incluidos los átomos de nitrógeno amidínico,
del grupo formado por nitrógeno, oxígeno y azufre.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que la amidina está seleccionada de forma que
R₁ y R₂ son metilo, R₄ es hidrógeno y R₃ es alquilo
10 o cicloalquilo C₈-C₁₈.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que la amidina es N'-ciclohexil-N,N-dimetilfor-
mamidina.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
15 en el que los grupos R₁ y R₃ o R₂ y R₃ de la amidina
están unidos entre sí para formar un anillo de 5 a 7
miembros constituido por 2 átomos de nitrógeno amidí-
nico y átomos de carbono y los grupos R₂ y R₄ o R₁ y
R₄ están unidos entre sí para formar un anillo de 5 a
20 9 miembros constituido por el átomo de nitrógeno ami-
dínico y átomos de carbono.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que la amidina es 1,5-diasabicyclo[4.3.0]noneno-5.

6. Un procedimiento según cualquiera de las
25 Reivindicaciones 1 a 5, donde el poli-isocianato es



1968

1 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo), que es
líquido a 25°C.

5 7. Un procedimiento según cualquiera de las
precedentes reivindicaciones, en el que el polirol es
un polialquilen-éter-polirol con un peso equivalente
medio de 900-2000.

10 8. Un procedimiento según cualquiera de las
precedentes reivindicaciones, en el que x es como mí-
nimo 2-5 y el polirol es un poliéster-polirol con un
peso equivalente medio de 900-1500, añadiéndose al-
rededor del 40-90 % en peso del mismo en la etapa 1
para preparar el prepolímero.

15 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8,
en el que el catalizador es N'-ciclohexil-N,N-dimetil-
formamidina.

20 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8,
en el que el catalizador es una amidina en la que R_1
y R_3 o R_2 y R_3 están unidos entre sí para formar un
anillo de 5 a 7 miembros constituido por los dos áto-
mos de nitrógeno amidínico y átomos de carbono y R_2 y
 R_4 o R_1 y R_4 están unidos entre sí para formar un an-
llo de 5 a 9 miembros constituido por un átomo de
nitrógeno amidínico y átomos de carbono.

25 11. Un procedimiento según la Reivindicación 8,
en el que la amidina es 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5.

372132



1 12. Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 1 a 7, en el que el poliol es un
polialquilen-éter-poliol, del cual se añade prácti-
camente la totalidad en la etapa 1 para preparar el
5 prepolímero.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12,
en el que el poliol es un polialquilen-éter-poliol
con un peso equivalente medio de 900-2000.

10 14. Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 12 ó 13, en el que el poliol tiene
una funcionalidad media de 2,2 grupos hidroxilo por
molécula, como mínimo.

15 15. Un procedimiento según las Reivindica-
ciones 12-14, en el que el catalizador es una amidi-
na en la que R_1 y R_3 o R_2 y R_3 están unidos entre sí
para formar un anillo de 5 a 7 miembros constituido
por los dos átomos de nitrógeno amidínicos y átomos
de carbono y R_2 y R_4 o R_1 y R_4 están unidos entre sí
para formar un anillo de 5 a 9 miembros constituido
20 por un átomo de nitrógeno amidínico y átomos de car-
bono.

16. Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 12 a 14, en el que el catalizador
es 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5.

25 17. Un procedimiento según cualquiera de las

572122



OCT. 1969

1 Reivindicaciones 12 a 14, en el que el catalizador es
N'-ciclohexil-N,N-dimetilformamida.

5 18. Un procedimiento según cualquiera de
las precedentes reivindicaciones, en el que se emplea
agua en la proporción de 205 partes en peso por 100
partes de poliol.

10 19. Un procedimiento según cualquiera de
las precedentes reivindicaciones, en el que el poli-
isocianato es 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohe-
xilo).

20 20. Se reivindica por último, como objeto
sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que
se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
UNA ESPUMA DE POLIURETANO".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente Memoria descriptiva, que consta de cin-
uenta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 Octubre 1969

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25 372182