



cos
G

37713

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 PREPA
RACION DE UNA ESPUMA FLEXIBLE DE
CELDILLA ABIERTA".

Prioridad: de la solicitud de patentes estado
unidenses No. 765.034 del 4 de oc-
tubre de 1968 y No. 814.434 del 8
de abril de 1969.



OCT. 1963

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

La manufactura de productos o espumas de poliuretano celular flexible y revestimientos de poliuretano vulcanizables por la humedad son industrias bien establecidas. Las espumas flexibles se preparan por reacción de un isocianato orgánico con uno o más compuestos conteniendo hidrógeno activo, como poliéter-poliioles, poliéster-poliioles o poliaminas, en presencia de un agente espumante. Los revestimientos de poliuretano vulcanizable por la humedad son soluciones de prepolímeros terminados en isocianato que vulcanizan o se secan cuando son expuestos al aire por reacción de los grupos isocianato libres con la humedad atmosférica.

15

20

25

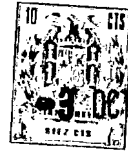
En los últimos años, se ha desarrollado un gran volumen de técnica relativa a la preparación de espumas flexibles. En su mayor parte, esta información se refiere al uso de di-isocianatos aromáticos, especialmente di-isocianato de tolileno. Aunque pueden prepararse fácilmente espumas flexibles con propiedades físicas excelentes a partir de isocianatos aromáticos, generalmente están expuestos 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 ropa de vestir, forros de



1963

1 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. En consecuencia, el experto prefiere utilizar los 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 lo que se refiere a la operabilidad del proceso y a las propiedades de la espuma. Así, cuando el di-isocianato de tolueno ha sido sustituido por di-isocianatos alifáticos en los procedimientos comerciales normalmente utilizados para la manufactura de espuma de uretano flexible, no se han conseguido buenos resultados ni siquiera aunque se hayan utilizado concentraciones mayores de catalizador para compensar la menor reactividad de los isocianatos alifáticos. Como ilustración, 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. Para espumar y curar, las sustancias reaccionantes deben ser calentadas en una estufa durante un periodo de tiempo prolongado. Las



1 espumas resultantes, como indican los ejemplos, tie-
nen celdillas cerradas y elevadas densidades (4,0 li-
bras/pie³, 0,064 g/cc). En la patente francesa 1.481.815
se describe un procedimiento para la preparación de es-
5 pumas flexibles, en el que se mezclan un polioliol, agua
y un di-isocianato alifático, en presencia de un cata-
lizador organometálico. El tiempo requerido para espu-
mar es relativamente largo (alrededor de 7 minutos), a
menos que se aplique calor y las densidades de las es-
10 pumas descritas son del orden de 4 libras/pie³ (0,064
g/cc) o mayores.

Por el contrario, pueden prepararse espumas de
celdilla abierta de di-isocianato de toluileno de gran
calidad, con densidades de unas 2 libras/pie³ (0,032
15 g/cc) mediante procedimientos que utilizan un prepolí-
mero o en una sola etapa, en los que los ingredientes
se mezclan aproximadamente a la temperatura ambiente y,
dentro de periodos prácticamente cortos, están total-
mente formadas y suficientemente curadas para permitir
20 la manipulación de la espuma. Estos procedimientos se
prestan fácilmente a la producción continua y eficien-
te de espumas. Sin embargo, como se ha discutido ante-
riormente, estas espumas de isocianato aromático están
expuestas a la decoloración.
25



1963

1 Los revestimientos de poliuretano vulcanizables
por la humedad a base de isocianato alifático están
siendo utilizados ampliamente en aplicaciones tales co-
mo revestimientos de pisos y acabados para maderas de-
5 bido a su resistencia a la decoloración. Su aceptación,
sin embargo, ha sido limitada debido a la lentitud de
los grupos isocianato alifáticos para reaccionar con el
agua atmosférica para vulcanizar y endurecer el reves-
timiento.

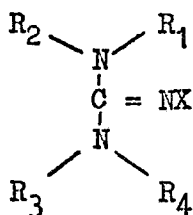
10 RESUMEN DE LA INVENCION

 Este invento proporciona procedimientos para la
preparación de espumas flexibles de celdilla abierta a
base de isocianato alifático y revestimientos de poli-
uretano vulcanizables por la humedad. Las espumas se
15 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 0,7-1,3 equiva-
lentes de un poli-isocianato alifático por equivalente
20 de agua más poliol, realizándose dicho procedimiento
de tal forma que la reacción entre el agua y el grupo
isocianato se produce en presencia de 0,05-10 partes
en peso por 100 partes de poliol más poli-isocianato
de por lo menos una guanidina sustituida de fórmula:

25



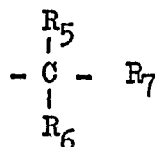
1



5

donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, alquilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 sustituido en el que los sustituyentes son alcoxilo C_1-C_4 o bien una o las dos parejas R_1-R_2 y R_3-R_4 están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros constituido por átomos de carbono y no más de dos heteroátomos, incluyendo el átomo de nitrógeno guanidínico, del grupo formado por nitrógeno, azufre y oxígeno y X es fenilo o fenilo sustituido, en el que los sustituyentes son uno o más grupos alquilo C_1-C_{12} o grupos alcoxilo C_1-C_4 o X es un radical alquilo de fórmula:

15



20

donde R_5 , R_6 y R_7 son, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o alquilo C_1-C_4 sustituido, donde los sustituyentes son fenilo, fenilo sustituido, alcoxilo C_1-C_4 , ariloxi C_6-C_{15} , nitrilo o carboalcoxi o bien R_7 puede ser adicionalmente alquilo C_5-C_{18} , fenilo, fenilo sustituido o alcoxilo C_1-C_4 o bien una o dos de las parejas R_5-R_6 , R_5-R_7 y R_6-R_7 están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros, constituido por átomos de carbono y no más de un heteroátomo del grupo

25



1 formado por nitrógeno, azufre y oxígeno.

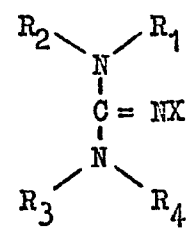
Los revestimientos vulcanizables por la humedad se preparan por reacción de aproximadamente 1,4-2,1 equivalentes de un poli-isocianato alifático con alrededor de 1 equivalente de por lo menos un poliol para preparar un prepolímero terminado en isocianato, introduciendo alrededor de 0,05-2,0 % en peso, calculado sobre el peso total de la composición para revestimiento, de un catalizador de guanidina sustituida como el descrito anteriormente y aplicando una solución de dicho prepolímero y catalizador en un disolvente inerte a un substrato, después de lo cual los grupos isocianato libres reaccionan con la humedad atmosférica para curar el revestimiento.

15 DESCRIPCION DETALLADA

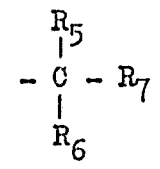
El término "equivalente" significa el peso equivalente químico. La estequiometría y los equivalentes de los materiales aquí indicados están basados únicamente en la reacción de los grupos hidroxilo y del agua con los grupos isocianato para preparar las espumas y revestimientos de este invento y se supone, como se admite en la técnica, que un grupo hidroxilo libre reacciona con un grupo isocianato libre y una molécula de agua reacciona con dos grupos isocianato libres.

25 Los catalizadores utilizados en este invento son

1 guanidinas sustituidas de fórmula



5 donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son, independientemente, alquilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ sustituido en el que los sustituyentes son alcoxilo C₁-C₄ o bien una o dos de las parejas R₁-R₂ y R₃-R₄ están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros constituido por átomos
10 de carbono y no más de 2 heteroátomos, incluido el átomo de nitrógeno guanidínico, del grupo formado por nitrógeno, azufre y oxígeno y X es fenilo o fenilo sustituido, en el que los sustituyentes son alquilo C₁-C₁₂ o alcoxilo C₁-C₄ o bien X es un radical alquilo de fórmula
15



20 donde R₅, R₆ y R₇ son, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄ sustituido, en el que los sustituyentes son fenilo, fenilo sustituido, alcoxilo C₁-C₄, ariloxi C₆-C₁₅, nitrilo o carboalcoxi o bien R₇ puede ser adicionalmente alquilo C₅-C₁₈, fenilo, fenilo sustituido o alcoxilo C₁-C₄ o bien una o
25 dos de las parejas R₅-R₆, R₅-R₇ y R₆-R₇ están unidas



1 entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros cons-
tituido por átomos de carbono y no más de un heteroátomo del grupo formado por nitrógeno, azufre y oxígeno.

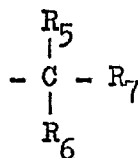
Las guanidinas sustituidas representativas son:

5 2-fenil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(4-dodecilfe-
nil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(4-metoxifenil)-
1,1,3,3-tetrabutylguanidina, 1,1,2,3,3-pentametilgua-
nidina, 2-n-butyl-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-ciclo-
hexil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-n-decil-1,1,3,3-
10 tetrametilguanidina, 2-n-dodecil-1,1,3,3-tetrametil-
guanidina, 2-butyl-1,1,3,3-tetraetilguanidina, 2-terc-
butyl-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(beta-cianoetil)-
1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(beta-carbobutoxietil)-
1,1,3,3-tetraetilguanidina, 2-(beta-carbooctoxietil)-
15 1,1,3,3-tetraetilguanidina, 2-(beta-fenetil)-1,1,3,3-
tetrapropilguanidina, 2-bencil-1,1,3,3-tetrabutylguani-
dina, 2-(3-fenoxipropil)-1,1,3,3-tetraetilguanidina,
2-(beta-etoxietil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina y 2-bu-
toximetil-1,1,3,3-tetrametilguanidina. De estos com-
20 puestos, las 1,1,3,3-tetrametilguanidinas sustituidas
con 2-ciclohexil, 2-n-decil y 2-n-dodecil son cataliza-
dores preferidos en la preparación de espumas, porque
generalmente dan espumas con una compresión permanente
muy baja, sin vulcanización térmica. Los catalizadores
25 preferidos también tienen una versatilidad, referida a



1 la gama de sustancias reaccionantes con las que pueden
ser utilizados, mayor que algunos de los otros catali-
zadores, tales como pentametilguanidina. Los derivados
2-decílico y 2-dodecílico son especialmente notables
5 en este aspecto y son compuestos nuevos cuya prepara-
ción se ilustra más adelante. La 2-ciclohexil-1,1,3,3-
tetrametilguanidina está descrita en la patente belga
637.357.

Las guanidinas pentasustituídas de fórmula an-
10 terior donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente al-
quilo C_1-C_4 y X es



15 donde R_5 y R_6 son, independientemente, hidrógeno o al-
quilo C_1-C_4 y R_7 es alquilo C_6-C_{18} , también son nuevos
compuestos.

Las guanidinas sustituidas requeridas pueden ser
preparadas por diversos métodos conocidos. Estos son:
20 (1) alquilación de 1,1,3,3-tetraalquilguanidina con
agentes de alquilación como sulfatos de dialquilo, yo-
duros de alquilo y ésteres de ácido t-toluensulfónico,
(2) adición de 1,1,3,3-tetraalquilguanidinas a dobles
enlaces carbono-carbono activados, como los contenidos
25 en el acrilonitrilo y en los ésteres acrílicos y (3)



1 condensación de una amina alifática primaria o aromá-
tica primaria con N,N,N',N'-tetraalquilurea, en pre-
sencia de oxiclорuro de fósforo, por el método descri-
to para las aminas aromáticas en Ber. 94, 2278 (1961).
5 Este último método tiene una amplia aplicación debido
a la variedad de aminas primarias existentes y se ha
encontrado que es aplicable tanto a las aminas alifáti-
cas como a las aromáticas, como se ha indicado anterior-
mente.

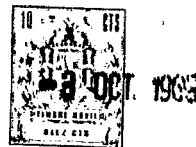
10 En la preparación de espumas, el catalizador
de guanidinas sustituidas se emplea en una proporción de
aproximadamente 0,05 a 10 partes en peso por 100 par-
tes de isocianato más poliол. La cantidad exacta a uti-
lizar depende de la reactividad de isocianato utilizado,
15 de la escala de la operación de espumado y de la velo-
cidad de reacción deseada, pero puede ser determinada
rutinariamente por los expertos en la técnica. Cuando
se prepara una espuma a partir de 4,4'-metilen-bis
(isocianato de etilo) mediante un procedimiento a ba-
20 se de prepolímero en pequeña escala, es necesaria al-
rededor de una parte en peso del catalizador preferido
por 100 partes de isocianato y poliол para dar un tiem-
po de subida de la espuma de 1,5 minutos aproximadamen-
te. En la operación continua en gran escala, la canti-
25 dad de catalizador puede ser reducida a 0,2-0,4 partes

31205



1 para obtener un tiempo de subida similar.

Los catalizadores de guanidina sustituida son muy activos en la catálisis de la reacción de agua con isocianato alifático. De preferencia, la reacción entre el agua y el isocianato es catalizada cuando se encuentran presentes en el mismo sistema poliol y agua. De esta forma, es favorecida la formación de grupos urea sobre la formación de grupos uretano. Por esta razón, cuando el procedimiento de este invento se lleva a cabo en un proceso en una sola etapa, debe utilizarse, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano, sales de ácido orgánico de estaño divalente, v.g. octoato estannoso y aminas terciarias, v.g. trietilendiamina. La catálisis activa de la reacción entre el agua y el isocianato alifático es un aspecto importante de este invento, ya que hasta ahora un inconveniente principal para la preparación con éxito de espumas de isocianato alifático residía en el hecho de que la reacción del agua con isocianato alifático transcurría demasiado lentamente para expandir efectivamente la formulación de espuma. En consecuencia, las espumas resultantes eran de gran densidad y de formación lenta. Esto se ha cumplido incluso cuando se empleaban catalizadores de la técnica anterior que provocan intensamente la reacción entre el agua y el isocianato aromático.

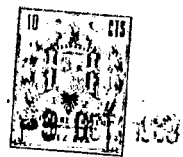


1 Cuando las guanidinas sustituidas antes descri-
tas se emplean en los sistemas de este invento en una
sola etapa, a base de prepolímero o a base de cuasi-
prepolímero, utilizando agua como agente de expansión,
5 las formulaciones son expandidas para formar espumas
de baja densidad en un tiempo de espumado razonable-
mente corto. Este descubrimiento hace posible la pre-
paración práctica de espumas de gran calidad a base de
isocianato alifático, que no requieren vulcanización
10 térmica para el desarrollo de buenas propiedades físi-
cas, como compresión permanente.

Los polioles que pueden ser utilizados en la
preparación de espumas son los polialquilen-éter-
polioles y los poliéster-polioles con un peso equiva-
15 lente medio de 500 aproximadamente como mínimo. El pe-
so equivalente preferido para el poliol está comprendi-
do entre 900 y 1500. También se prefiere que los gru-
pos hidroxilo del poliol estén unidos a átomos de car-
bono primarios debido a su mayor reactividad; no obs-
20 tante, también pueden encontrarse presentes grupos hi-
droxilo secundarios. El uso de polioles con grupos hi-
droxilo primarios es especialmente preferido cuando
las espumas se preparan por procedimientos en una sola
etapa o empleando un cuasi-prepolímero. Los poliéteres
25 terminados en hidroxilo representativos son los poli-



1 alquilen-éter-poliololes preparados por polimerización
o copolimerización de éteres cíclicos como óxido de
etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno y
5 tetrahidrofurano o por polimerización o copolimeriza-
ción de uno de estos éteres cíclicos en presencia de
alcoholes polihídricos, como alcanodiolos o poliols
alifáticos, v.g. etilenglicol, propilenglicol, 1,3-
butanodiol, glicerol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-
propanodiol (comúnmente conocido por trimetilolpropa-
10 no) o sorbitol. Los poliésteres adecuados son los po-
liésteres terminados en hidroxilo preparados a partir
de ácidos dicarboxílicos y compuestos dihidroxilados
alifáticos. Son ejemplos representativos de los ácidos
dicarboxílicos que pueden ser utilizados el ácido su-
15 ccínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácidos ben-
cenodicarboxílicos. Son ejemplos de compuestos hidroxii-
lados adecuados el etilenglicol, propilenglicol, 1,3-
butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, 2,2-dime-
til-1,3-propanodiol y 1,6-hexanodiol. Los poliésteres
20 con un promedio de más de dos grupos hidroxilo pueden
ser preparados análogamente utilizando una o más sus-
tancias reaccionantes que contengan más de dos grupos
funcionales. También pueden utilizarse mezclas de po-
liol. Los poliéter-poliololes y poliéster-poliololes que
25 contienen como mínimo alrededor de 2,2-grupos hidroxii-



1

5

10

15

20

25

lo por molécula dan los mejores resultados en lo que se refiere a las buenas propiedades físicas de las espumas y, por lo tanto, son los preferidos.

El término "poli-isocianato alifático" en el sentido utilizado aquí incluye cualquier poli-isocianato orgánico en el que los grupos isocianato están unidos a átomos de carbono saturados. Los poli-isocianatos cicloalifáticos y los poli-isocianatos que contienen anillos aromáticos tales como di-isocianato de xilileno pueden ser utilizados también siempre que cumplan la limitación antes citada. Como poli-isocianatos alifáticos representativos citaremos los siguientes: di-isocianato de 1,4-tetrametileno, di-isocianato de 1,6-hexametileno, di-isocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, di-isocianato de m- y p-xilileno, di-isocianato de $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -tetrametil-p-xilileno, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, fenilen-bis(isocianato de 2-etilo), di-isocianato de 4-metil-1,3-ciclohexileno, di-isocianato de 2-metil-1,3-ciclohexileno, 4,4'-metilén-bis(isocianato de ciclohexilo) y 2,4'-metilén-bis(isocianato de ciclohexilo). Además, pueden utilizarse di-isocianatos alifáticos que contengan uniones éster. Son ilustrativos de tales isocianatos el carbonato de bis-(2-isocianatoetilo), fumarato de bis-(2-isocianato-



1 etilo), 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de bis(2-
isocianatoetilo) y ésteres alquílicos inferiores de
ácido 2,5-di-isocianatovalérico. Los poli-isociana-
5 tos que contienen tres o más grupos isocianato por
molécula, como isocianato de 2,4-bis(4-isocianato
ciclohexilmetil)ciclohexilo también pueden ser utili-
zados, pero preferiblemente solo en pequeñas canti-
dades, en combinación con di-isocianatos. El isocia-
nato preferido es el 4,4'-metilen-bis(isocianato de
10 ciclohexilo)(PICM) debido a la gran calidad de las
espumas que forma y a su volatilidad relativamente
baja. Las mezclas isoméricas de PICM que son líqui-
das a la temperatura ambiente son especialmente pre-
feridas debido a su facilidad de manipulación en las
15 formulaciones para espumas. Estas mezclas líquidas
de PICM contienen menos de 26 % de isómero trans-
trans y menos de 75 % de isómero cis-cis. Se preparan
por fosgenación de las mezclas isoméricas correspon-
dientes de 4,4'-metilen-bis(ciclohexilamina) (PACM)
20 por procedimientos conocidos en la técnica, véanse
las patentes estadounidenses 2.644.007, 2.680.127 y
2.908.703. Las mezclas de isómeros PACM que por fos-
genación dan PICM líquido son también conocidas en la
técnica y pueden ser obtenidas por hidrogenación de
25 metilendianilina en condiciones suaves y/o por cris-



1 talización fraccionada de mezclas de isómeros PACM
en presencia de agua y alcoholes. En general, se
prefieren los poli-isocianatos que son líquidos a la
temperatura ambiente, ya que el procedimiento de es-
5 te invento se pone en práctica de la forma más con-
veniente cuando todos los materiales se encuentran a
la temperatura ambiente o ligeramente superior. Si
el isocianato utilizado es un sólido a la temperatura
ambiente, la reacción debe llevarse a cabo a una tem-
10 peratura más alta a la cual el isocianato sea líqui-
do.

Las espumas pueden ser preparadas mediante el
presente procedimiento siguiendo prácticamente las
técnicas convencionales para las espumas de poliure-
15 tano flexible espumadas con agua, a excepción del re-
quisito de la presencia de los catalizadores de gua-
nidina sustituida descritos anteriormente. Pueden em-
plearse procedimientos en una sola etapa, empleando
un cuasi-prepolímero y empleando un prepolímero. Es-
20 tas variaciones son conocidas y están descritas en
el Capítulo VII de "Polyurethanes: Chemistry and Tech-
nology", Parte II, Saunders y Frisch, Interscience
Publishers, 1964.

25 Un procedimiento preferido para realizar el
proceso de este invento emplea dos etapas. En la



1 etapa 1, se prepara un prepolímero terminado en iso-
cianato por reacción de aproximadamente un equivalen-
te del polioliol con alrededor de 2,0-10,5 (x) equiva-
lentes de grupos isocianato alifáticos. El prepolíme-
5 ro puede ser preparado por las técnicas convenciona-
les utilizadas en la preparación de espumas de isocia-
nato aromático, aunque debe tenerse en cuenta la me-
nor reactividad de los isocianatos alifáticos. Si se em-
plea menos isocianato del indicado, la viscosidad del
10 prepolímero puede ser demasiado elevada para un espu-
mado apropiado. Esto se cumple especialmente con los
poliéster-polióles para los cuales la relación de gru-
pos isocianato a grupos hidroxilo es preferiblemente
superior a 2,5. La mezcla del poli-isocianato y el po-
15 lioliol debe realizarse sin un retraso indebido. Es con-
veniente agregar el polioliol al poli-isocianato para re-
ducir al mínimo la prolongación de cadena y mantener
la viscosidad del prepolímero en un nivel bajo. El cur-
so de la formación de prepolímero puede ser seguido
20 convenientemente determinando periódicamente la con-
centración de grupos isocianato en la mezcla de reac-
ción, hasta que se alcanza un valor constante. Es acon-
sejable calentar la mezcla para acelerar la formación
de prepolímero. Se prefieren unas temperaturas de 70-
25 110°C aproximadamente. Los polióles que contienen gru-

3713



1963

1 pos hidroxilo primarios requieren un tiempo de reac-
ción de 1 a 12 horas aproximadamente, a 80-100°C, pa-
ra la formación de prepolímero mientras que los polio-
les con grupos hidroxilo secundarios requieren como
5 mínimo un periodo de 2 a 3 veces mayor, aproximada-
mente. La formación de prepolímero también puede ser
acelerada agregando pequeñas cantidades de cataliza-
dores formadores de uretano, si se desea. Son represen-
tativos de estos catalizadores formadores de uretano
10 el dilaurato de dibutilestano, las sales de ácido orgá-
nico de cinc y plomo y la trietilendiamina.

 En la etapa 2 del procedimiento preferido de
este invento, el prepolímero procedente de la etapa 1
se mezcla con unos 0,1 equivalentes adicionales de
15 poliol, alrededor de 1 a 10 partes en peso de agua
por 100 partes de poliol total utilizado, poli-isocia-
nato alifático adicional (y equivalentes), en caso ne-
cesario, y de 0,05 a 10 partes en peso, aproximadamen-
te, del catalizador por 100 partes en peso de isocia-
20 nato más poliol utilizados en el proceso. En las eta-
pas 1 y 2, se agrega isocianato alifático suficiente
(x + y equivalentes) para dar de 0,7 a 1,3 equiva-
lentes, aproximadamente, de grupos isocianato por equiva-
lente de grupos hidroxilo más agua utilizado en el
25 proceso. Por lo tanto, si en la etapa 1 se añade iso-



1 cianato suficiente para cumplir este requisito, no
 hay necesidad de isocianato adicional en la etapa 2.
 Pueden utilizarse diversos procedimientos de adición
 de los ingredientes en la etapa 2 al prepolímero. El
 5 isocianato puede ser agregado en primer lugar en una
 etapa independiente, seguido de la adición del poli-
 ol, el agua y el catalizador o bien todos los com-
 ponentes pueden ser agregados simultáneamente. Si se
 desea, pueden agregarse todos los componentes excep-
 10 to el catalizador, dejando en reposo durante un cor-
 to tiempo (generalmente no superior a algunos minutos),
 seguido de la adición del catalizador. Cualquiera que
 sea el procedimiento utilizado, una vez que el cata-
 lizador ha sido mezclado con el prepolímero, todos
 15 los demás componentes deben encontrarse también pre-
 sentes.

Cuando el polioliol es un poliéster se prefiere
 emplear el procedimiento que utiliza el cuasi-prepo-
 límero, en el cual el polioliol se agrega en ambas eta-
 20 pas 1 y 2, ya que de otra forma el prepolímero se ha-
 ce demasiado viscoso para su manipulación conveniente.
 De preferencia, en la etapa 1 se agrega como mínimo
 alrededor de 40-90 % en peso del poliéster. General-
 mente es ventajoso agregar una cantidad inferior a la
 25 totalidad del isocianato en la etapa 1, para permitir



1 el posterior ajuste del contenido en isocianato. Co-
mo se ha indicado anteriormente, este procedimiento
en dos etapas forma espumas con mejores propiedades
físicas que el procedimiento en una sola etapa, en
5 el que el poli-isocianato, los polioles y el agua se
hacen reaccionar prácticamente de forma simultánea.

En la preparación de espumas por el procedi-
miento de este invento, la cantidad de agua a utili-
zar dependerá en gran parte de la densidad de la es-
10 puma deseada. En general, se prefieren alrededor de
2-5 partes en peso de agua por 100 partes de poli-
ol, que da una espuma de una densidad de 2 libras/pie³
(0,032 g/cc) aproximadamente. Con cantidades mayores
de agua se obtienen espumas de menor densidad y con
15 cantidades menores se obtienen espumas de mayor den-
sidad, como es sabido en la técnica. Si se desea, pue-
den utilizarse pequeñas cantidades de otros agentes
de espumado, como triclorofluormetano y cloruro de
metileno, en combinación con el agua para expandir
20 las espumas. En tales casos, la cantidad de agua ne-
cesaria para dar una espuma de una densidad dada se-
rá ligeramente menor; sin embargo, la cantidad de
agua utilizada no debe ser inferior a aproximadamen-
te una parte en peso por 100 partes de poli-ol.

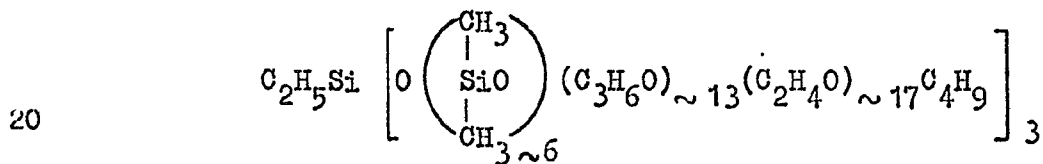
25 En la preparación de espumas por el procedi-

3



1 miento de este invento, normalmente es conveniente
 emplear un agente tensoactivo o una combinación de
 agentes tensoactivos para obtener una estructura ce-
 5 lular uniforme en el producto final. Los copolímeros
 de bloque de polidimetilsiloxano-polialquilenéter
 que son empleados normalmente en la preparación de
 espumas de poliuretano son adecuados en la mayor par-
 te de los casos cuando se utilizan a proporciones del
 orden de 0,1-3,0 partes por 100 partes de polirol. Son
 10 satisfactorios los copolímeros de bloque estables hi-
 drolíticamente, de los que es ilustrativo el de fór-
 mula

15 $C_4H_9O(C_2H_4O)_{46}(C_3H_6O)_{34}CH_2CH(OH)CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O-$
 $[Si(CH_3)_2O]_{20}Si(CH_3)_2-(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2(OC_3H_6)_{34}-$
 $(OC_2H_4)_{46}OC_4H_9$ (descrito en la patente canadiense
 669.881), o los copolímeros de bloque sometidos a
 lenta hidrólisis tales como



(descrito en la patente estadounidense 2.834.748).
 Otros agentes tensoactivos no iónicos que pueden ser
 útiles en ocasiones son los materiales como copolíme-
 25 ros de bloque de polioxipropileno-polioxietileno,



1 aceites vegetales polietoxilados y monoésteres poli-
etoxilados de sorbitol y ácidos grasos. Los agentes
tensoactivos aniónicos, de los cuales son ilustrati-
vos el aceite de castor sulfonatado y el dioctilsul-
5 fosuccinato sódico, también son útiles, especialmen-
te en los sistemas de poliésteres. Además, pueden
utilizarse pequeñas cantidades de aceites de silico-
na, tales como polidimetilsiloxano, clase 50 centis-
tokes, para aumentar la apertura de las celdillas, pe-
10 ro no son necesarios. Si se desea, pueden agregarse
a las formulaciones para espumas de este procedimien-
to otros aditivos como antioxidantes, estabilizantes,
filtros de ultravioleta, plastificantes, pigmentos y
cargas. También se pueden emplear catalizadores con-
15 convencionales de la espuma a base de amina o estaño en
este proceso, junto con el catalizador de guanidina
sustituída requerido. Los reguladores de las celdi-
llas, tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirroli-
dona-2, tetrametilensulfona y dimetilsulfóxido, pue-
20 den ser útiles para aumentar la apertura de las cel-
dillas de las espumas. Estos reguladores de las cel-
dillas con frecuencia también aumentan significativa-
mente la eficiencia de los catalizadores de este in-
vento. El uso de reguladores de las celdillas en la
25 preparación de espumas de esqueleto de celdilla abier



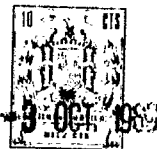
1963

1 ta está descrito en la patente estadounidense
3.210.300 de Leibniz y Tufts, publicada el 10 de ma-
yo de 1965. También pueden emplearse otras operacio-
5 nes convencionales, tales como calefacción para me-
jorar la compresión permanente.

El procedimiento de este invento hace posi-
ble la preparación eficiente y continua de espumas
flexibles a base de poli-isocianatos alifáticos. De-
bido a la actividad del catalizador empleado, los in-
10 gredientes pueden ser mezclados a la temperatura am-
biente. La formación de espuma puede ser completada
tan rápidamente como en los sistemas de di-isociana-
to de tolueno, es decir, en unos 2 minutos. No es
necesario machacar para obtener espumas de celdilla
15 abierta. Pueden prepararse fácilmente espumas con
unas densidades de 2 libras/pie³ (0,032 g/cc) aproxi-
madamente. Cuando se emplean los catalizadores pre-
feridos, no es necesario vulcanizar en estufa las
espumas resultantes para conseguir espumas con bue-
20 nas propiedades físicas, tales como resistencia a la
tracción y compresión permanente. Las espumas tam-
poco son decolorantes cuando los componentes distintos
del poli-isocianato alifático utilizados no son de-
colorantes.

25 Las composiciones para revestimientos de

372403



1 poliuretano en un solo embalaje, vulcanizables por
la humedad, generalmente son soluciones de prepolí-
meros terminados en isocianato que vulcanizan o se
secan cuando son expuestos al aire por reacción de los
5 grupos isocianato libres con el agua atmosférica. Se-
leccionando adecuadamente los polioles utilizados en
la preparación del prepolímero y la relación de gru-
pos isocianato a grupos hidroxilo, las propiedades fí-
sicas de la película seca producida pueden variarse
dentro de amplios límites. En las composiciones para
10 revestimiento vulcanizables por la humedad a base de
isocianatos alifáticos, el tiempo requerido para se-
car es frecuentemente tan prolongado que el uso de
estos revestimientos es inconveniente. Debido a la
15 excepcional capacidad de los catalizadores de este in-
vento para catalizar la reacción entre los grupos iso-
cianato alifáticos y el agua, la velocidad de secado
o vulcanización de los revestimientos vulcanizables
por la humedad derivados de los poli-isocianatos ali-
fáticos puede ser acelerada considerablemente median-
te la adición de cantidades relativamente pequeñas de
20 las guanidinas sustituidas antes descritas.

Cualquiera de los poli-isocianatos alifáti-
cos descritos anteriormente puede ser utilizado para
preparar revestimientos vulcanizables por la humedad,
25



1 de acuerdo con este invento.

Los dioles y polioles que pueden ser utilizados comprenden una amplia gama de materiales conocidos por los expertos en la técnica de los revestimientos de poliuretano. Están comprendidos los poli-
5 alquilen-éter-polioles y los poliéster-polioles, los cuales pueden ser obtenidos 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 los polioles poliméricos, en ocasiones. Son representativos de estos materiales el etilenglicol,
10 propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trinitilolpropano, hexanotriol-1,2,6 y pentaeritritol.
15

En la preparación de revestimientos vulcanizables por la humedad, se utiliza alrededor de 1,4-
20 2,1 equivalentes de poli-isocianato por equivalente de poli-ol. La funcionalidad del poli-ol o de la mezcla de polioles utilizados está generalmente comprendida entre 2 y 4 y preferiblemente entre 2 y 3. Si se emplea un isocianato de funcionalidad superior a
25 2, habitualmente la funcionalidad de los polioles



1 debe ser ajustada hacia abajo. El peso equivalente me
dio de los polioles debe estar comprendido entre 90
y 560 aproximadamente.

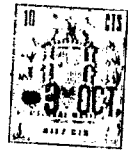
5 Las composiciones para revestimiento pueden
ser preparadas por adición de un poli-isocianato ali-
fático a una mezcla anhidra de polioles y disolvente
y calentando a temperaturas de hasta unos 100°C hasta
que la reacción es prácticamente completa. El orden
de adición puede ser invertido si se desea. La adi-
10 ción de los disolventes puede ser postpuesta hasta
que se ha formado el prepolímero. La formación del
prepolímero puede ser acelerada por adición de peque-
ñas cantidades (0,001-0,01 %) de catalizadores de
organo-estaño, como dilaurato de dibutilestaño. Cual-
15 quier líquido orgánico inerte, relativamente volátil,
en el que sean solubles las sustancias reaccionantes
y los productos, es adecuado como disolvente. Por
"inerte" se entiende que los diversos productos y sus-
tancias reaccionantes no reaccionan con el disolven-
20 te. Los disolventes representativos son los hidrocar-
buros aromáticos como tolueno y xileno, ésteres como
acetato de etilo y acetato de β -etoxietilo, cetonas
como metil-etil-cetona y éteres como éter di-isopropí-
lico. Las cantidades y tipos de disolventes utiliza-
25 dos dependen en gran parte de la viscosidad y de la



1 velocidad de evaporación deseadas para el revesti-
miento.

5 Una descripción general útil de los revesti-
mientos vulcanizables por la humedad puede encontrar-
se en el Capítulo X de "Polyurethanes: Chemistry and
Technology", Parte II, Saunders and Frisch, Inters-
cience Publishers, 1964. Aunque gran parte de esta
discusión se refiere a los revestimientos a base de
10 poli-isocianatos aromáticos, es ampliamente aplicable
a los revestimientos a base de poli-isocianatos ali-
fáticos si se tiene en cuenta la menor reactividad
de los grupos isocianato alifáticos.

15 Cualquiera de las guanidinas sustituidas
descritas anteriormente para uso en la preparación de
espumas pueden ser utilizada en los revestimientos
vulcanizables por la humedad. Los catalizadores pre-
feridos son las 2-n-decil y 2-n-dodecil-1,1,3,3-
tetrametilguanidinas. Las guanidinas sustituidas pue-
den ser utilizadas en cantidades que oscilan aproxi-
20 madamente entre 0,05 % y 2,0 % en peso, calculado so-
bre el peso total de la composición de revestimiento,
para acelerar efectivamente la vulcanización de las
composiciones para revestimiento vulcanizables por
la humedad. La cantidad exacta de catalizador variará
25 con la composición para revestimiento particular, la



1 humedad, la temperatura y la velocidad de vulcaniza-
 ción deseada. Las cantidades preferidas oscilan en-
 tre 0,2 % y 1,0 % en peso. En el caso de la 2-dodecil-
 1,1,3,3-tetrametilguanidina, utilizada a una propor-
5 ción de 0,5 % en una composición típica para reves-
 timiento a base de 4,4'-metilen-bis(isocianato de
 ciclohexilo), el tiempo requerido para que desaparez-
 ca la pegajosidad es de 42 minutos y el revestimiento
 alcanza una dureza Sward de 38 en 24 horas a 75°F
10 (24°C) y 50 % de humedad relativa. La duración en el
 bote o duración operable de esta composición para re-
 vestimiento después de la adición del catalizador de
 dodeciltetrametilguanidina es alrededor de 20 horas.
 Los catalizadores de este invento deben ser agregados
15 a la composición para revestimiento poco antes de
 aplicar este último, debido a que la vida útil de la
 composición para revestimiento es limitada en presen-
 cia del catalizador, aunque sea en ausencia de hume-
 dad.

20 El uso de catalizadores de guanidina sus-
 tituída en las composiciones para revestimiento de
 este invento reduce considerablemente el tiempo nece-
 sario para que desaparezca la pegajosidad de los re-
 vestimientos. Por lo tanto, estos últimos se vuelven
25 duros y resistentes a los daños en un tiempo mucho

1 más corto que los revestimientos de la técnica anterior. Los revestimientos son especialmente útiles como cubiertas y acabados no decolorantes para diversos substratos, tales como pisos y madera.

5 El invento es ilustrado mediante los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

10 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 aproximadamente (obtenido por condensación de óxido de propileno con trimetilolpropano y terminación con óxido de etileno de forma que alrededor del 85 % de los grupos hidroxilo son primarios, "Voranol CP-4601") y alrededor de 64,7 partes de una mezcla líquida de estereoisómeros de 4,4'-metilén-bis(isocianato de ciclohexilo) conteniendo alrededor de 20 % 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 esta temperatura durante unas 4 horas. El prepolímero resultante se enfría a la temperatura ambiente y se guarda en vasijas secas hasta que es necesario. El prepolímero tiene un contenido en -NCO de 10,5 % aproximadamente y una viscosidad Brookfield de unos

15

20

25



1

5

10

15

20

25

2000 cps a 25°C.

Se preparan seis muestras de espuma flexible a partir de este prepolímero, utilizando diferentes derivados de 2-alquil-1,1,3,3-tetrametilguanidina como catalizadores de la reacción entre -NCO y agua. La formulación para espuma y el procedimiento son prácticamente los mismos en todos los demás aspectos para las seis muestras de espuma. La formulación utilizada es la siguiente:

Prepolímero de este ejemplo	164,7 partes
p-Metoxibenzalmalonato de metilo	1,6 partes
Fosfito de tri-isodecilo	3,3 partes
Dimetilformamida	15,0 partes
Agente tenso-activo, copolímero de bloque de polidimetilsiloxano-poliálquilenéter del tipo descrito en el Ejemplo 1 de la patente canadiense 669.881.	0,18 partes
Agua	3,6 partes
2-Alquil-1,1,3,3-tetrametilguanidina	Como se indica en la Tabla I

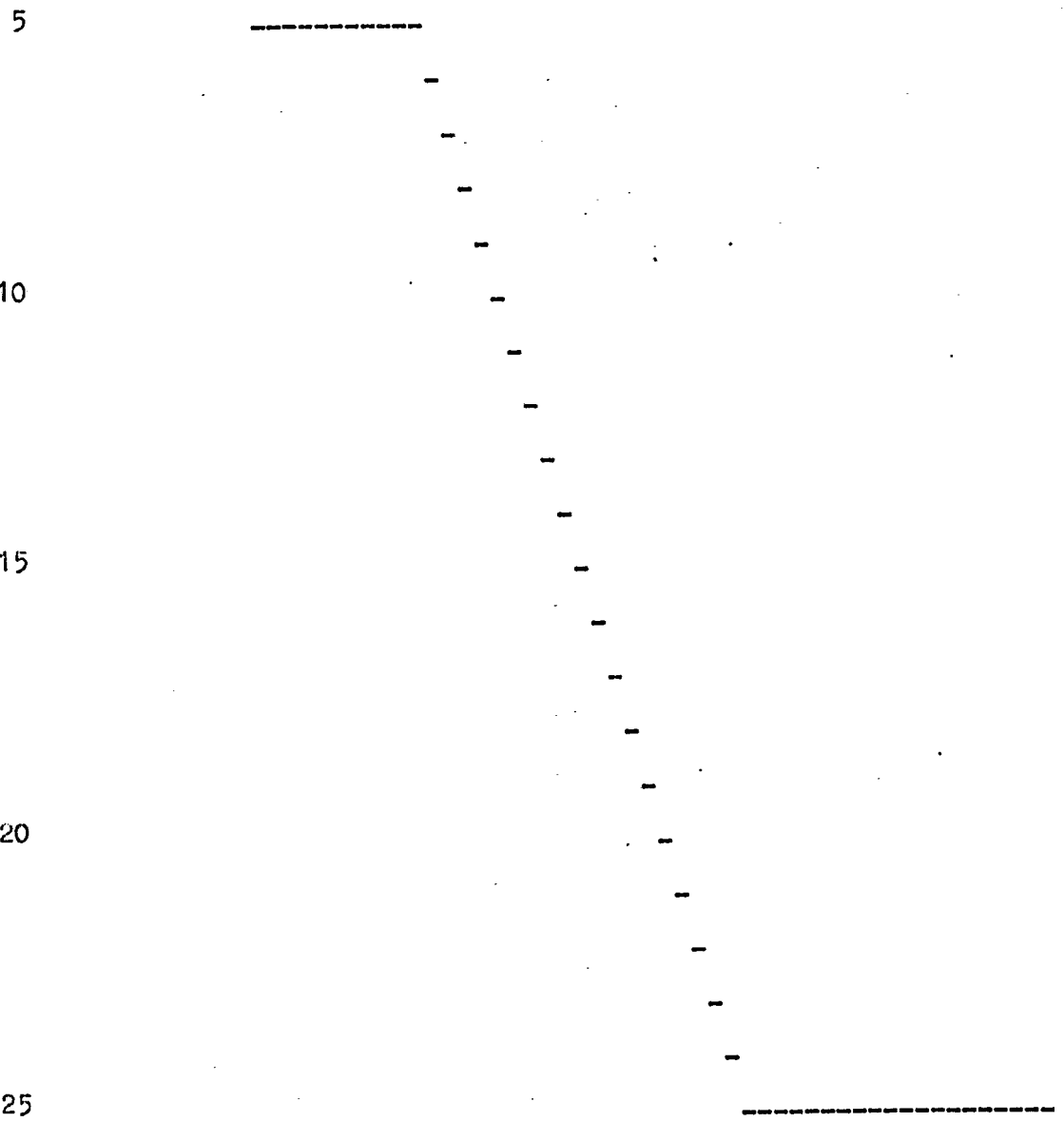
Las espumas se preparan en forma discontinua agitando la mezcla obtenida por adición de los ingredientes en el orden indicado en la formulación anterior durante unos 12 segundos con un mezclador de laboratorio de gran velocidad (aproximadamente 3000 rpm) y vertiendo la masa resultante en una vasija abierta, donde se deja espumar.

Los catalizadores específicos utilizados,



3

1 la cantidad de catalizador empleada, los tiempos de
 subida observados para la formación de espuma y las
 propiedades de las espumas resultantes se encuentran
 en la siguiente Tabla I.



370433

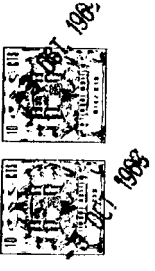
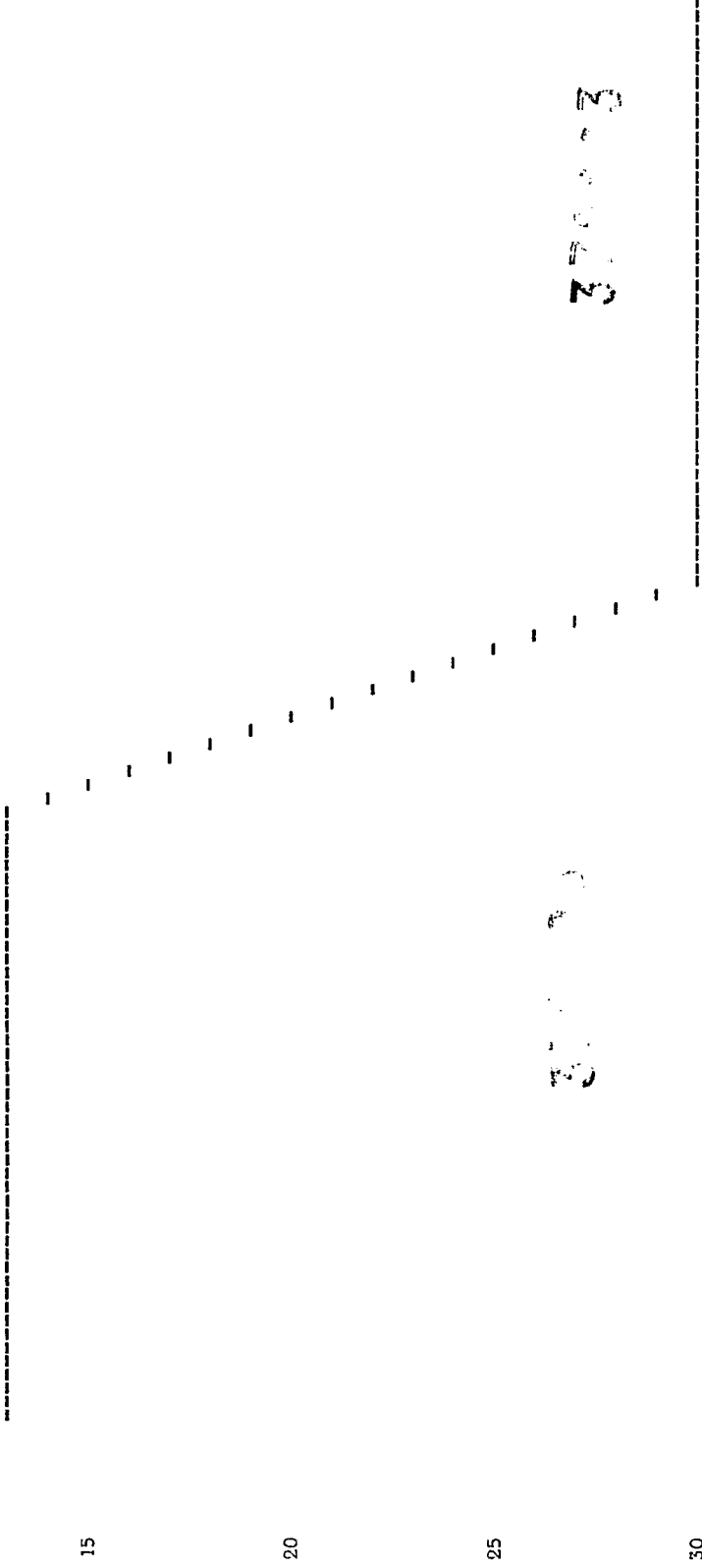


TABLA 1

	<u>Catalizador</u>		<u>Tiempo de subida, seg.</u>	<u>Densidad de la espuma, libras/pie³ (g/cc)</u>	<u>Compresión permanente B, %</u>	
	<u>Grupo 2-alcuilo</u>	<u>Partes</u>			<u>Sin vulcanizar</u>	<u>Vulcanizado 1 hora a 120°C</u>
	n-Butilo	1,2	90	-	27	16
	Ciclohexilo	1,33	90	2,4 (0,039)	28	18
	n-Decilo	0,85	95	2,3 (0,037)	20	19
	n-Dodecilo	0,68	85	2,3 (0,037)	22	20
10	β -Cianoetilo	1,9	210	2,3 (0,037)	83	25
	β -Carbobutoxi etilo	2,58	60	2,4 (0,039)	73	19



3700-3

TABLA 1

	<u>Catalizador</u>		<u>Tiempo de</u>	<u>Densidad de la</u>
	<u>Grupo 2-alcuilo</u>	<u>Partes</u>	<u>subida, seg.</u>	<u>espuma, libras/</u>
				<u>pie³</u>
				<u>(g/cc)</u>
5	n-Butilo	1,2	90	-
	Ciclohexilo	1,33	90	2,4 (0,039)
	n-Decilo	0,85	95	2,3 (0,037)
	n-Dodecilo	0,68	85	2,3 (0,037)
10	β -Cianoetilo	1,9	210	2,3 (0,037)
	β -Carbobutoxietilo	2,58	60	2,4 (0,039)

15

20

25

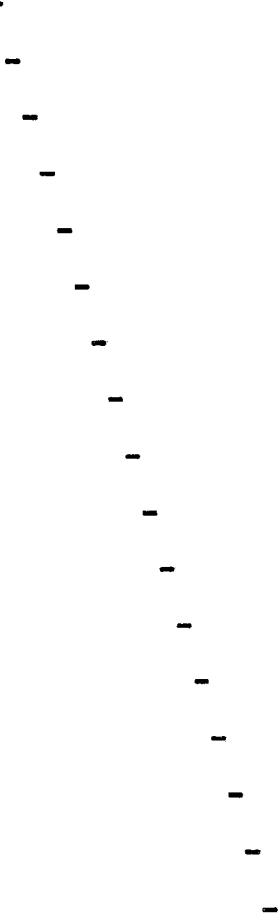
30

370-03



TABLA 1

<u>Tiempo de subida, seg.</u>	<u>Densidad de la espuma, libras/ pie³ (g/cc)</u>	<u>Compresión permanente B, %</u>	
		<u>Sin vulcanizar</u>	<u>Vulcanizado 1 hora a 120°C</u>
90	-	27	16
90	2,4 (0,039)	28	18
95	2,3 (0,037)	20	19
85	2,3 (0,037)	22	20
210	2,3 (0,037)	83	25
60	2,4 (0,039)	73	19



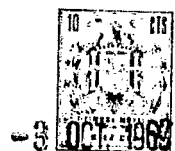
372103

372103

1
5
10
15
20
25

Durante la preparación de espuma, no se observa encogido a excepción de la espuma preparada utilizando 2-n-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina como catalizador, cuya espuma presenta un encogido muy ligero. Todas las espumas tienen celdillas abiertas. El tamaño de la celdilla es del orden de 32-64 celdillas/pulgada lineal (12,6-25,2 celdillas/cm lineal). La resistencia a la tracción de todas las espumas mediante un ensayo a mano se aproxima o iguala a la de una espuma comercial típica de densidad similar preparada a partir de di-isocianato de toluileno y un polioxipropilén-éter-triol con un peso equivalente de 1000.

Como indica la Tabla I, la compresión permanente de todas las muestras de espuma es excelente después de vulcanizar durante 1 hora a 120°C; no obstante, los excelentes valores de compresión permanente obtenidos sin ninguna vulcanización en el caso de las espumas catalizadas con los derivados n-decílico y n-dodecílico son especialmente dignos de mención. El método para determinar la compresión permanente utilizado en este ejemplo y en los ejemplos que siguen es el ASTM D-1564-64T, Método B, 50 % de compresión durante 22 horas a 70°C con una recuperación de 30 minutos.



1

EJEMPLO 2

5

Se prepara un prepolímero mezclando 100 partes del poliéter-poliol descrito en el Ejemplo 1 con unas 56 partes de isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo y calentando la mezcla resultante durante unas 4 horas a 100°C. El prepolímero tiene un contenido en -NCO de 11,3 % aproximadamente. Se prepara una muestra de espuma por el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando la siguiente formulación:

10

Prepolímero de este ejemplo	156,0 partes
Agente tensoactivo descrito en el Ejemplo 1	0,18 partes
Dimetilformamida	10,0 partes
Agua	3,6 partes
2-Ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilguanidina	1,34 partes

15

20

El tiempo de subida de la espuma es de unos 130 segundos. La espuma tiene una densidad de 3 libras/pie³ (0,048 g/cc) aproximadamente. Posee celdillas abiertas con un tamaño del orden de 16-32 celdillas/pulgada lineal (6,3-12,6 celdillas/cm lineal). La compresión permanente de la espuma es del 49 % después de vulcanizar durante 1 hora a 120°C.

25

Una segunda espuma producida omitiendo la dimetilformamida en la formulación anterior y aumentando

372133



1 la cantidad de catalizador de guanidina de 1,34 partes a 1,78 partes, es prácticamente igual a excepción de que el tiempo de subida es más corto: 90 segundos.

EJEMPLO 3

5 Se prepara un prepolímero mezclando 81,0 partes de un poliéter-poliol con un peso equivalente de 1440 aproximadamente (obtenido por condensación de óxido de propileno con trimetilolpropano y terminación con óxido de etileno de forma que alrededor del 85 % de los grupos hidroxilo son primarios) y alrededor de 43,0 partes de la mezcla de isómeros de 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) descrita en el Ejemplo 1. La mezcla se calienta a 100°C durante unas 2 horas y después se enfría a la temperatura ambiente. El prepolímero
10
15 tiene un contenido en -NCO de 9,0 % aproximadamente.

La espuma se prepara mediante un procedimiento que utiliza un cuasi-prepolímero, utilizando la siguiente formulación:

20	Prepolímero de este ejemplo	124,0 partes
	4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo del Ejemplo 1	24,8 partes
	Poliéter-poliol descrito en este ejemplo	19,0 partes
25	Agente tensoactivo descrito en el Ejemplo 1	1,0 partes

372-3



1 Solución de activador (preparada previamente)

	Poliéster-triol descrito anteriormente	10	partes
	Di-2-etilhexoato de dibutilestaño	2	partes
	2-Etilhexoato estannoso	2	partes
5	2-Ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilguanidina		0,89 partes
	Agua		2,5 partes
	4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) descrito en el Ejemplo 1		50,0 partes

El tiempo de subida de la espuma es de 2,8 minutos. La espuma tiene una densidad de 3,5 libras/pie³ (0,056 g/cc) y tiene una estructura de celdillas abiertas con unas 5 celdillas/pulgada lineal (2 celdillas/cm lineal). La compresión permanente antes de la vulcanización es del 14 % y permanece inalterada por vulcanización durante 1 hora a 120°C. La resistencia a la tracción de esta espuma mediante un ensayo a mano es moderadamente buena pero inferior a la resistencia a la tracción observada en las espumas a base de prepolímero del Ejemplo 1.

20 EJEMPLO 5

En un reactor agitado, se prepara a la temperatura ambiente una mezcla de unas 75 partes de un poliéster-poliol con un peso equivalente de 1000 aproximadamente y una funcionalidad de 2,7 aproximadamente (obtenido por esterificación de ácido adípico con

25



- 3 001-1962

1 una mezcla de dietilenglicol y trimetilolpropano y
53,7 partes de la mezcla líquida de isómeros de 4,4'-
metilen-bis(isocianato de ciclohexilo) descrita en
el Ejemplo 1. La mezcla se calienta a 100°C y se man-
5 tiene a esta temperatura durante 1 hora aproximada-
mente. El producto resultante se enfría a la tempera-
tura ambiente y se mantiene en depósitos secos has-
ta que es necesario. El prepolímero tiene un conteni-
do en -NCO libre de 10,8 % aproximadamente.

10 Se preparan seis muestras de espuma flexible a
partir de este prepolímero mediante un procedimiento a
base de cuasi-prepolímero, utilizando diferentes deri-
vados de 2-alkil-1,1,3,3-tetrametilguanidina como ca-
talizadores para la reacción -NCO/agua. La formulación
de espuma y el procedimiento son prácticamente iguales
15 en todos los demás aspectos para las seis muestras de
espuma. La formulación utilizada es la siguiente:

Prepolímero de este ejemplo	128,7 partes
Mezcla de isómeros de 4,4'-metilen- bis(isocianato de ciclohexilo) descrita en el Ejemplo 1	15,0 partes
20 Poliéster-poliol descrito en este ejemplo	25,0 partes
Dimetilformamida	15,0 partes
Agente tensoactivo de silicona para espumas de poliéster flexibles ven- dido por Union Carbide como "L-532". Descrito en Product Information Bu- lletin 50-6, "L-532, Silicone Surfac- tant for Polyester Urethane Foam For- mation," Febrero 1966, Union Carbide	1,0 partes

25



TABLA II

	<u>Catalizador</u>	<u>Partes</u>	<u>Tiempo de subida</u> <u>segundos</u>	<u>Densidad, li -</u> <u>bras/pie (g/cc)</u>	<u>Compresión permanente B %</u> <u>Vulcanizado 1 hora a 120°C</u>
	<u>Grupo 2-alquilo</u>				
5	Etilo	0,91	160	1,9 (0,030)	38
	n-Butilo	0,86	100	1,7 (0,027)	80
	n-Decilo	1,1	100	1,7 (0,027)	59*
	(β -Cianoetilo	1,15	85	1,8 (0,029)	57*
	(β -Carbobotoxietilo	0,96	170	1,7 (0,027)	88
10	(β -Carbooctoxietilo	3,64	115	1,8 (0,029)	78

* Vulcanizado durante 4 horas a 120°C.

372103

372103

1

TABLA II

	<u>Catalizador</u>		<u>Tiempo de subida segundos</u>	<u>Densidad, li bras/pie³ (g/</u>
	<u>Grupo 2-alkilo</u>	<u>Partes</u>		
5	Etilo	0,91	160	1,9 (0,030)
	n-Butilo	0,86	100	1,7 (0,027)
	n-Decilo	1,1	100	1,7 (0,027)
	β -Cianoetilo	1,15	85	1,8 (0,029)
	β -Carbobutoxi etilo	0,96	170	1,7 (0,027)
10	β -Carbooctoxi etilo	3,64	115	1,8 (0,029)

* Vulcanizado durante 4 horas a 120°C.

15

20

25

30

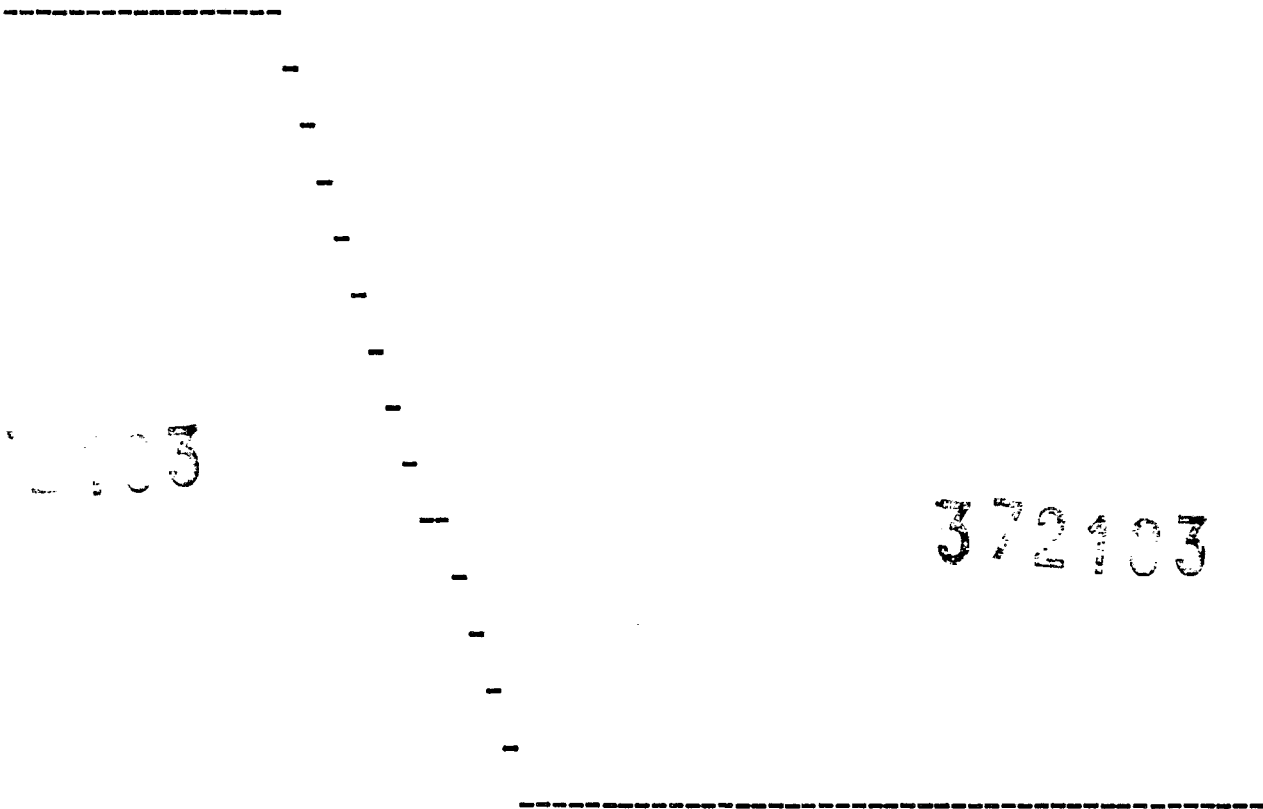
372403



TABLA II

<u>Tiempo de subida segundos</u>	<u>Densidad, li - bras/pie³ (g/cc)</u>	<u>Compresión permanente B % Vulcanizado 1 hora a 120°C</u>
160	1,9 (0,030)	38
100	1,7 (0,027)	80
100	1,7 (0,027)	59*
85	1,8 (0,029)	57*
170	1,7 (0,027)	88
115	1,8 (0,029)	78

. 120°C.





- 1 Agua 3,72 partes
- 2-Fenil-1,1,3,3-tetrametilguani-
dina 1,33 partes

5 Los ingredientes se agregan en el orden indica-
do y la mezcla se agita con un mezclador de gran velo-
cidad durante unos 35 segundos y se vierte en una va-
sija abierta donde se deja espumar. El tiempo de subi-
da es de unos 175 segundos; no se produce encogido y
la estructura celular es abierta con un tamaño de cel-
dilla del orden de 32-64 celdillas/pulgada lineal
10 (12,6-25,2 celdillas/cm lineal). La compresión perma-
nente es del 41 % después de vulcanizar durante 8 ho-
ras a 120°C. La resistencia a la tracción determinada
manualmente es excelente.

15 EJEMPLO 7

Se prepara un prepolímero mezclando 75,0 par-
tes del poliéster-poliol descrito en el Ejemplo 5 con
unas 42,8 partes de isocianato de 3-isocianato-metil-
3,5,5-trimetilciclohexilo y calentando la mezcla re-
sultante durante 1 hora aproximadamente a 100°C. El
20 prepolímero se enfría a la temperatura ambiente. Su
contenido en -NCO es del 11,0 %.

Se prepara una espuma a partir de este prepolí-
mero utilizando la siguiente formulación:

25



1	Prepolímero de este ejemplo	117,8 partes
	Isocianato de 3-isocianato-metil- 3,5,5-trimetilciclohexilo	14,5 partes
	Poliéster-poliol del Ejemplo 5	25,0 partes
5	Agente tensoactivo de silicona del Ejemplo 5	1,0 partes
	Agua	3,6 partes
	2-Ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilguani- dina	0,71 partes

Los ingredientes se agregan en el orden dado a una vasija adecuada y se mezclan durante 25 segundos aproximadamente. La espuma tiene un tiempo de subida de unos 230 segundos. La estructura celular es abierta con celdillas de un tamaño de 32 celdillas/pulgada lineal (12,6 celdillas/cm lineal) aproximadamente. La compresión permanente es del 75 % después de vulcanizar durante 1 hora a 120°C. La resistencia a la tracción determinada a mano es excelente.

EJEMPLO 8

En un reactor agitado, se prepara a la temperatura ambiente una mezcla de 468 partes de un poliéster-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 % de los grupos hidroxilo son primarios) y alrededor de 232 partes de la mezcla líquida de isómeros de 4,4'-metileno-bis(isocianato de



1 ciclohexilo) descrita en el Ejemplo 1. La mezcla se ca
 lienta a 100°C y se mantiene a esa temperatura duran-
 te 1 hora aproximadamente, después se enfría y se con-
 serva en vasijas secas hasta que es necesaria. El pre-
5 polímero tiene un contenido en -NCO del 8,7 % aproxi-
 madamente.

 La espuma se prepara de forma continua a partir
 de este prepolímero introduciendo las siguientes co-
 rrientes, en las proporciones indicadas, en la cabeza
10 mezcladora de una máquina de espumar como las descri-
 tas en HR-32, "Metering and Mixing Equipment for the
 Production of Urethane Foam Products" por S.A. Stewart,
 Septiembre 1958, E.I. du Pont de Nemours and Company,
 Wilmington, Delaware. También se da la temperatura de
15 las corrientes introducidas en la máquina de espumar.

Corriente 1 (Temperatura, 30°C)

	Prepolímero de este ejemplo	100,0 partes
	p-Metoxibenzalmalonato de metilo	1,0 partes
	Fosfito de tri-isodecilo	2,0 partes
20	Agente tensoactivo, copolímero de bloque de polidimetilsiloxano/ polialquilen-éter, descrito en el Ejemplo 1 (a) de la patente estadounidense 2.834.748	0,1 partes

Corriente 2 (Temperatura, 30°C)

	Agua	1,79 partes
25	Dimetilformamida	10,0 partes
	2-Ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilgua- nidina	0,3 partes



1963

1 La mezcla que sale de la cabeza mezcladora se dirige a unas vasijas abiertas, donde se deja espumar. El tiempo de subida para esta formulación es de 120 segundos. Después de un reposo de 7 días a 25°C y 50 %
5 de humedad relativa, la espuma tiene una densidad de 2,69 libras/pie³ (0,043 g/cc) y una resistencia a la tracción de 21 psi (1,47 kg/cm²) a un alargamiento a la ruptura de 220 %. La estructura celular es uniforme con celdillas abiertas y finas. La compresión permanente sin ninguna vulcanización es solamente del 17 %.
10 Las propiedades indicadas se miden de acuerdo con los métodos ASTM D-1564 para espumas flexibles.

EJEMPLO 9

15 Se obtiene 2-decil-1,1,3,3-tetrametilguanidina por el siguiente procedimiento. A una solución de 23,0 g de tetrametilurea en 100 ml de benceno, agitada bajo nitrógeno y enfriada en un baño de hielo, se añade gota a gota una mezcla de 30,6 g de oxiclорuro de fósforo y 20 ml de benceno, a una velocidad tal que la temperatura de reacción no pasa de 25°C. Después se deja
20 en reposo la mezcla de reacción durante toda la noche, a la temperatura ambiente. A esta mezcla se añade gota a gota otra mezcla de 20,8 g de decilamina y 20 ml de benceno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 30°C. De nuevo la mezcla
25



1 de reacción se deja en reposo durante la noche, a la
temperatura ambiente. Después se agrega lentamente
sobre una solución enfriada de 70 g de hidróxido po-
tásico en 200 ml de agua. Las capas que se forman se
5 separan. La capa acuosa se extrae con éter dietílico.
El extracto etéreo se agrega a la capa orgánica ori-
ginal y la mezcla se seca sobre hidróxido potásico.
Los disolventes se separan por destilación a presión
reducida. El residuo se destila a vacío dando 24,0 g
10 de producto, p.e. 127°C a 0,4 mm de mercurio. Calcu-
lado para $C_{15}H_{33}N_3$: C, 71,2 %; H, 13,0 %; N, 16,5 %.
Encontrado: C, 71,0 %; H, 12,8 %; N, 15,9 %.

EJEMPLO 10

15 Se prepara 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidi-
na por el procedimiento siguiente: A una solución de
443,5 g de tetrametilurea en 1 litro de benceno, agi-
tada bajo nitrógeno y enfriada en un baño de hielo,
se añade gota a gota una mezcla de 584 g de oxiclору-
ro de fósforo y 400 ml de benceno a una velocidad tal
20 que la temperatura de reacción no pasa de 25°C. Des-
pués la mezcla de reacción se deja en reposo durante
la noche, a la temperatura ambiente. De nuevo se en-
fría en un baño de hielo y se añade gota a gota una
mezcla de 709 g de dodecilamina y 400 ml de benceno,
25 a una velocidad tal que la temperatura de reacción no

372433



1963

1 pasa de 25°C. La mezcla de reacción se deja de nuevo
en reposo durante la noche, a la temperatura ambiente.
La suspensión resultante se filtra y el filtrado se
concentra por destilación del benceno a presión redu-
5 cida. El residuo se disuelve en agua y la solución se
hace fuertemente alcalina con hidróxido sódico. La
suspensión resultante se extrae con flúortriclorometa-
no. El disolvente se separa del extracto a presión re-
ducida y el residuo se destila a vacío dando 205 g de
10 producto, p.e. 138-144°C a 0,75 mm de mercurio. Cal-
culado para $C_{17}H_{37}N_3$: C, 72,2%; H, 13,2 %; N, 14,8 %.
Encontrado: C, 71,5 %; H, 13,0 %; N, 13,9 %.

En los siguientes ejemplos de composiciones pa-
ra revestimientos, las propiedades físicas se miden
15 en 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).

20 Propiedades de tensión-alargamiento - Velocidad de la
cabeza cruzada ASTM D-412 = 2"/minuto (5,1 cm/minuto).

EJEMPLO 11

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 partes de
25

37903



1963

1 polipropilen-éter-triol (peso equivalente 210, prepa-
rado por condensación de óxido de propileno con gli-
cerol) en 318 partes de xileno. La mezcla se calienta
5 se ha alcanzado el contenido teórico en grupos -NCO
de 3,02 %. Se disuelven alrededor de dos partes de
4,4'-butiliden-bis(6-terc-butil-m-cresol) y dos par-
tes de p-metoxibenzalmalonato de metilo en la composi-
ción para revestimiento resultante, como estabiliza-
10 dores.

A tres porciones de esta composición para re-
vestimiento se añade 2-dodecil-1,1,3,3-tetrametilgua-
nidina en las proporciones de 0,25 %, 0,50 % y 1,0 %
en peso, calculado sobre el peso total de la composi-
15 ción para revestimiento. Con fines comparativos, se
añade 1,0 % en peso de dilaurato de dibutilestaño a
una cuarta porción de la composición para revestimien-
to.

A partir de las cuatro porciones de composición
20 para revestimiento catalizada se preparan rápidamente
unas películas estiradas de 75 micras de espesor en
mojado. Las características de vulcanización de las
muestras a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa se
encuentran en la tabla siguiente:

25

7203



	<u>Catalizador</u>	<u>2-Dodecil-1,1,3,3-tetra- metilguanidina</u>			<u>Dilaurato de dibutilestano</u>
1	Cantidad de cata- lizador, %	0,25	0,50	1,0	1,0
	Duración en el bote calculada	22 h.	20 h.	15-18 h.	> 1 año
5	Tiempo para que desaparezca la pegajosidad, mi- nutos	55	42	15	90
	<u>Dureza Sward, des- pues de desapare- cer la pegajosidad</u>				
10	Inmediatamente	4	8	10	4
	1 hora	10	-	20	6
	3 horas	-	20	26	18
	1 día	28	38	38	28
	3 días	-	-	52	38
15	<u>Dureza al lápiz, después de desapa- recer la pegajosi- dad</u>				
	Inmediatamente	6B	6B	4B	6B
	1 hora	5B	3B	2B	5B
	3 horas	-	2B	B	4B
20	3 días	B	B	B	B

Se preparan también unas películas estiradas de 0,5 cm de espesor en mojado a partir de las mismas cuatro composiciones para revestimiento catalizadas y se vulcaniza durante una semana a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa. Las propiedades físicas de las películas

37503



3 OCT 1963

1 resultantes se dan a continuación.

<u>Catalizador</u>	<u>2-Dodecil-1,1,3,3-tetra metilguanidina</u>			<u>Dilaurato de dibutilestaño</u>
Cantidad de ca- talizador, %	0,25	0,5	1,0	1,0
5 R. tracción, psi (kg/cm ²)	4765 (335)	4315 (303)	4350 (306)	4315 (303)
Alargamiento a la ruptura, %	110	120	95	120
Módulo a 100 %, psi (kg/cm ²)	4385 (308)	3500 (246)	-	4050 (285)

10 EJEMPLO 12

A una mezcla de 77,3 partes de isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, 123 partes de un poliéster-poliol moderadamente ramificado, con un índice de hidroxilo de 165 aproximadamente y un peso equivalente de 340 (preparado a partir de etilenglicol, trimetilolpropano y ácido adípico), 150 partes de xileno y 150 partes de acetato de 2-etoxietilo, se añaden 0,005 partes de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta durante 3 horas a 80°C. La composición para revestimiento vulcanizable por la humedad resultante tiene un contenido en grupos -NCO del 3,09 %.

20 A una porción de esta composición para revestimiento se añade 2-ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, en una cantidad correspondiente al 0,4 % en peso,

25



1 calculado sobre el peso total de la composición para
 revestimiento. Con fines comparativos se añade 0,4 %
 en peso de dilaurato de dibutilestaño a una segunda
 porción de la composición para revestimiento.

5 A partir de dos porciones de la composición
 para revestimiento catalizada se preparan rápidamente
 unas películas estiradas de 75 micras de espesor
 en mojado. Las características de vulcanización de
 las muestras a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa
 10 están dadas a continuación.

	<u>Ciclohexiltetrametil</u> <u>guanidina</u>	<u>Dilaurato de</u> <u>dibutilestaño</u>
Tiempo para que desa- parezca la pegajosi- dad, horas	2	5
15 Dureza Sward, después de desaparecer la pe- gajosidad		
Inmediatamente	18	6
24 horas	36	24
72 horas	38	50
20 Dureza al lápiz, des- pués de desaparecer la pegajosidad		
Inmediatamente	H	2B
1 hora	H	2B
3 horas	H	H
24 horas	5H	2H
25 72 horas	6H	3H

37043



1 También se preparan unas películas estiradas
de 0,5 cm de espesor en mojado a partir de las dos
composiciones para revestimiento catalizadas y se
vulcanizan durante una semana a 75°F (24°C) y 50 %
5 de humedad relativa. Las propiedades físicas de las
películas resultantes están indicadas a continua-
ción.

	<u>Ciclohexiltetra</u> <u>metilguanidina</u>	<u>Dilaurato de</u> <u>dibutilestano</u>
10 R. tracción, psi (kg/cm ²)	4650 (327)	4800 (337)
Alargamiento a la ruptura, %	100	130
Módulo al 100 %, psi (kg/cm ²)	4640 (326)	4235 (298)

15

En resumen la Patente de Invención que se so-
licita deberá recaer sobre las siguientes:

-

20

-

-

-

-

-

25



OCT. 1963

1

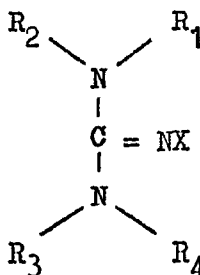
REIVINDICACIONES

5

10

1. Un procedimiento para la preparación de una espuma flexible de celdilla abierta, que consiste en hacer reaccionar un poliéter-poliol o un poliéster-poliol, con un peso equivalente medio de 500 como mínimo, y 1-10 partes en peso de agua por 100 partes de poliol con 0,7-1,3 equivalentes de un poli-isocianato alifático por cada equivalente de agua más poliol, efectuándose la reacción entre el agua y el grupo isocianato en presencia de por lo menos una guanidina sustituida de fórmula

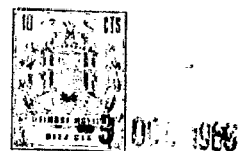
15



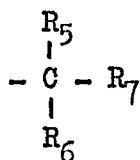
20

25

donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, alquilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 sustituido donde el sustituyente es por lo menos un alcoxilo C_1-C_4 , o bien una o dos de las parejas R_1-R_2 y R_3-R_4 están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros constituido por átomos de carbono y no más de 2 heteroátomos, incluido el átomo de nitrógeno guanidínico, del grupo formado por nitrógeno, azufre y oxígeno y X es fenilo o fenilo sustituido en el que los sustituyentes son



1 uno o más grupos alquilo C₁-C₁₂ o alcoxilo C₁-C₄; o bien X es un radical alquilo de fórmula



5 donde R₅, R₆ y R₇ son, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄ sustituido en el que los sustituyentes son fenilo, fenilo sustituido, alcoxilo C₁-C₄, ariloxi C₆-C₁₅, nitrilo o carboalcoxilo; 10 o R₇ puede ser adicionalmente alquilo C₅-C₁₈, fenilo, fenilo sustituido o alcoxilo C₁-C₄ o bien una o dos de las parejas R₅-R₆, R₅-R₇ y R₆-R₇ están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros constituido por átomos de carbono y no más de un heteroátomo del 15 grupo formado por nitrógeno, azufre y oxígeno.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la guanidina sustituida es 2-ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la guanidina sustituida es 2-n-decil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la guanidina sustituida es 2-n-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.

25 5. Un procedimiento según cualquiera de las



OCT. 1968

1 Reivindicaciones 1 a 4, en el que el poli-isocianato
alifático es 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohe-
xilo) que es líquido a 25°C.

5 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que la espuma de poliuretano se prepara de la
siguiente forma: (1) se hacen reaccionar x equivalen-
tes del poli-isocianato alifático, donde x es alre-
dedor de 2,0-10,5, con aproximadamente un equivalente
del poliéter-poliol o del poliéster-poliol para pre-
10 parar un prepolímero terminado en isocianato y (2)
se añade al prepolímero alrededor de 0-1 equivalentes
de un polioliol, alrededor de 1-10 partes en peso de agua
por 100 partes de polioliol total e y equivalentes del
poli-isocianato alifático; con la condición de que el
15 número total de equivalentes de poli-isocianato ali-
fático utilizado ($x + y$) proporcione alrededor de
0,7-1,3 grupos isocianato por equivalente de polioliol
más agua presente.

20 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6,
en el que el catalizador de guanidina sustituida es
2-ciclohexil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 6,
en el que la guanidina sustituida es 2-n-decil-1,1,3,3-
tetrametilguanidina.

25 9. Un procedimiento según la Reivindicación 6,

31003



3 OCT. 1963

1 en el que el catalizador de guanidina sustituida es
2-n-dodecil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.

5 10. Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 6 a 9, en el que el poli-isocianato
alifático es 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohe-
xilo), que es líquido a 25°C.

11. Un procedimiento según las Reivindicacio-
nes 6 a 10, en el que el poliol es un polialquilen-
éter-poliol con un peso equivalente medio de 900-2000.

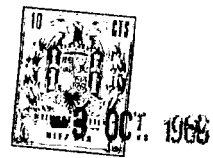
10 12. Un procedimiento según las Reivindicacio-
nes 6-11, en el que el agua se emplea en la propor-
ción de 2 a 5 partes en peso por 100 partes de po-
liol.

15 13. Un procedimiento según la Reivindicación 6,
en el que \underline{x} vale 2,5 como mínimo y el poliol es un
poliéster-poliol con un peso equivalente medio de
900-1500, del cual se añaden en la etapa 1 alrededor
de 40-90 % en peso para preparar el prepolímero.

20 14. Un procedimiento según la Reivindicación 13,
en el que la guanidina sustituida es 2-ciclohexil-
1,1,3,3-tetrametilguanidina.

15. Un procedimiento según la Reivindicación 13,
en el que la guanidina sustituida es 2-decil-1,1,3,3-
tetrametilguanidina.

25 16. Un procedimiento según la Reivindicación 13,



1 en el que la guanidina sustituida es 2-dodecil-
1,1,3,3-tetrametilguanidina.

5 17. Un procedimiento según la Reivindicación 6,
en el que el poliol es un polialquilen-éter-poliol,
del cual se agrega prácticamente la totalidad en la
etapa 1 para preparar el prepolímero.

18. Un procedimiento según la Reivindicación 17,
en el que el catalizador es 2-ciclohexil-1,1,3,3-te-
trametilguanidina.

10 19. Un procedimiento según la Reivindicación 17,
en el que el catalizador es 2-decil-1,1,3,3-tetrame-
tilguanidina.

20. Un procedimiento según la Reivindicación 17,
en el que el catalizador es 2-dodecil-1,1,3,3-tetrame-
tilguanidina.

15 21. Un procedimiento según cualquiera de las
precedentes reivindicaciones, en el que el poliol tie-
ne una funcionalidad media de 2,2 grupos hidroxilo,
como mínimo, por molécula.

20 22. Un procedimiento según las Reivindicacio-
nes 11 a 21, en el que el poli-isocianato es 4,4'-
metilen-bis(isocianato de ciclohexilo), que es líqui-
do a 25°C.

25 23. Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 1 a 5, en el que el poli-isocianato



1 alifático, el poliol y el agua se hacen reaccionar
prácticamente de forma simultánea para preparar una
espuma y adicionalmente se emplea una cantidad cata
lítica de un catalizador formador de uretano.

5 24. Se reivindica por último como objeto so
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que
se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA ESPUMA FLEXIBLE DE CELDILLA ABIERTA".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente Memoria descriptiva, que consta de --
cincuenta y nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de octubre 1969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25