

378262

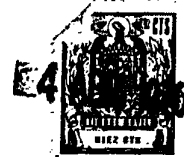
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-08
SUBLASE G

PATENTE DE INVENCION

SC 3514/3629/3630.

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS CON
AGRUPAMIENTOS ISOCIANATOS TERMINALES.

=====

Solicitante: RHONE-FOULENC, S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris-8e, Francis.

=====

La presente invención se refiere a composiciones de prepolímeros de poliuretanos con agrupamientos isocianatos terminales de estabilidad mejorada al almacenamiento y su procedimiento de preparación.

5.

Se conoce en la síntesis de los poliuretanos



307 8262

5. pie formación del prepolímero en cualquier momento de la evolución del medio reaccional constituido por el poliéter polihidroxiado, el poliisocianato y eventualmente el elemento que actúa como catalizador o regulador. Así se les puede añadir a los reactivos mientras que no se hayan formado aún prácticamente agrupamientos uretanos. Igualmente se puede añadir el malonitrilo mientras que el prepolímero esté terminado pero en este caso se corren serios riesgos
10. de gelificación durante esta preparación. Debido a esto es por lo que, en la práctica, se prefiere añadir el malonitrilo mientras que los componentes precursores del prepolímero no hayan reaccionado. Efectivamente, se ha comprobado que el malonitrilo
15. permite, además de la mejora del comportamiento al almacenamiento, evitar los riesgos de gelificación durante la preparación de prepolímero.

20. La cantidad de malonitrilo a añadir varía en general de 10^{-3} a 3.000×10^{-3} molécula de poliéter polihidroxiado cargado. Sin embargo los límites preferenciales particularmente ventajosos están comprendidos entre 3×10^{-3} moles y 60×10^{-3} moles por mol de poliéter polihidroxiado.

25. El prepolímero de poliuretano puede prepararse por cualquier método conocido, generalmente en presencia de un catalizador o de reguladores de la reacción. Entre estos se pueden mencionar los descritos por J.H. SAUNDERS y K.C. FRISCH en
30. "Polyuréthanes Chemistry and Technology" part. I, p. 210-215. La solicitante ha comprobado que, cuando



24 ABR 1970

378262

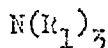
5. el melonitrilo se añade a los reactivos antes de cualquier formación de agrupamientos uretanos, los catalizadores usuales en química de los poliuretanos son adecuados. Entre estos se pueden citar las aminas terciarias, los derivados de los metales pesados, los ácidos y los cloruros de ácidos.

10. La solicitante ha comprobado además que se evita toda gelificación del prepolímero durante su preparación y que se mejora el comportamiento al almacenamiento de este prepolímero cuando se efectúa la preparación del prepolímero en presencia, a la vez que del melonitrilo, de un agente básico elegido entre los hidróxidos alcalinos y las aminas terciarias y de un compuesto de un metal pesado elegido entre los derivados del cobalto, del estaño, del plomo, del bismuto, del hierro y del cinc. El efecto sinérgico de esta combinación, que no era conocido hasta ahora, permite obtener velocidades de reacciones satisfactorias así como una estabilidad mejorada al almacenamiento. La utilización de este sistema ternario, que es un segundo objeto de la invención, constituye el medio preferido para llegar a los prepolímeros de poliuretanos estables al almacenamiento.

15. Los hidróxidos alcalinos que entran en la composición de este sistema ternario preferido son la sosa, la potasa y la litina. Los compuestos con agrupamientos amina terciaria pueden ser mono- o polifuncionales. Estos serán por ejemplo aminas de fórmula general

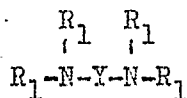
20. 30.

- 5 -
378262



- en la que los radicales R_1 , idénticos o diferentes, que representen agrupamientos alquilos, sustituidos o no, poseen de 1 a 6 átomos de carbono. Más de dos radicales R_1 pueden formar en conjunto un radical bivalente y constituir con el átomo de nitrógeno un ciclo azciclánico. Más específicamente se puede citar la trietilamina, la tributilamina, la N-etilpiperidina, el N-metilazcicloheptano.

5. Les aminas terciarias podrán también ser compuestos de fórmula general:



10. en la que los radicales R_1 , idénticos o diferentes, tiene el mismo significado que anteriormente y en la que Y represente un radical alquileno, sustituido o no, que posea de 1 a 6 átomos de carbono. A título ilustrativo se puede citar; la tetraetil-N,N'-propenodiamina-1,3, la tetraetil-N,N'-propenodiamina-1,2, la tetrametil-N,N'-butenodiamina-1,4, la dietil-N,N'-piperazina, la dietil-N,N'-piperazolidina, el diez-1,4-biciclo(2,2,2)octano.

15. El derivado de metal pesado es una sal orgánica o mineral del cobalto, del estaño, del plomo, del bismuto, del hierro o del cinc, (Saunders, referencia citada, p. 165-170). Sin embargo como consecuencia de su mayor reactividad, las sales de estaño se utilizan de forma preferente. Entre los

20. 25.

- 6 -
378262



1970

5. compuestos de metal pesado que pueden utilizarse se pueden citar a título ilustrativo: el niftenato de cobalto, el cloruro estannoso, el dicloruro de dimetilestano, el dilaurato de dibutilestano, el oleato de plomo, el cloruro férrico y el acetilacetato de cinc.

Los constituyentes de este catalizador ternario se utilizan en proporciones que pueden variar entre amplos límites.

10. El agente básico, si es monofuncional, debe en general estar presente a razón de $0,0005 \times 10^{-3}$ moles a $0,5 \times 10^{-3}$ moles por mol de poliéter (de preferencia $0,005 \times 10^{-3}$ moles a $0,1 \times 10^{-3}$ moles). Cuando el agente básico es polifuncional
15. (caso de las poliaminas terciarias) estos límites se entienden por radical amine. La cantidad de agente básico a añadir al poliéter depende de la alcalinidad o de la acidez inicial residual del poliéter utilizado. Esta determinación puede efectuarse según
20. la prueba descrita por SANTI R. PALIT [Anal. Chem. 33, nº 10, p. 1441 (1.961)]. Cuando la alcalinidad residual del poliéter corresponde al menos $0,0005 \times 10^{-3}$ agrupamientos básicos por molécula de poliéter, no es necesario añadir agente básico. En la práctica
25. la acidez o la alcalinidad residual del poliéter cargado es muy pequeña, de suerte que, añadiendo a todos los poliéteres $0,025 \times 10^{-3}$ moles de radical alcalino (hidroxilo, amine terciaria) por mol de poliéter, se obtienen una alcalinidad suficiente.
30. La cantidad de derivado de metal pesado



378262

o utilizar depende de la actividad de este derivado.

En general, se utilizan cantidades tales que se empleen de $0,015 \times 10^{-3}$ átomos metálicos a $1,5 \times 10^{-3}$ átomos metálicos por mol de poliéster y de

- 5. preferencia $0,03 \times 10^{-3}$ átomos a $0,15 \times 10^{-3}$ átomos metálicos por mol de poliéster.

Los derivados de metales pesados pueden ser aportados bien por las propias materias primas que las contienen en estado de impurezas, bien ser añ-

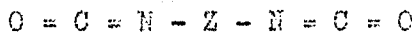
- 10. didas a la mezcla de los reactivos. El contenido en derivados de metal pesado puede ser fácilmente determinado sobre los grados de ceniza de los reactivos utilizando bien la fluorescencia X, bien la espectrografía de emisión (tratado de Maurice Pinta:

- 15. Recherche et dosage des éléments traces P. 377 y 631). Tales métodos permiten detectar contenidos del orden de una p.p.m. (una parte por millón).

Los poliésteres polihidroxilados utilizados poseen una masa molecular comprendida entre 400 y 10.000 y de preferencia comprendida entre 1.000

- 20. y 5.000. Se obtienen por policondensación de óxidos de etileno, en presencia de agua o de polioles. De preferencia se utilizan los macrodióles obtenidos a partir de óxido de etileno, de óxido de propileno o bien incluso de tetrahidrofureno.
- 25.

Los poliisocianatos preferidos son los diisocianatos de fórmula general:





4 APR 1970
378262

- en le que Z representa un radical bivalente hidrocarbonado que posea de 2 a 20 átomos de carbono, este radical bivalente, sustituido o no, puede contener motivos alquileno, cicloalquileno con 5 o 6 átomos de carbono en el ciclo, o fenileno. Estos motivos pueden estar enlazados por motivos heteroatómicos bivalentes tales como -O- ó -S-. Como diisocianatos se puede citar a título ilustrativo: el hexametilendiiisocianato, el butilendiiisocianato, el toluilendiiisocianato-2,4, el toluiden-diiisocianato-2,6, el para-fenilendiiisocianato, el ciclohexilen-1,4 diisocianato, el bis-4,4' diisocianatodifenilmetano, el bis-4,4' diisocianatodifeniléter.
- 5.
- 10.

- Las cantidades respectivas de poliisocianatos y de poliéter hidroxilado son tales que hay más de un agrupamiento isocianato por agrupamiento hidroxilo. Aunque un gran exceso de agrupamientos isocianato no esté contra-indicado en sí, se prefiere utilizar cantidades tales que la relación NCO/OH esté comprendida entre 1,05 y 3.
- 15.
- 20.

- Una de las puestas en práctica preferida de la invención es la aquella en la que se añade el mononitrilo directamente a uno de los reactivos; el prepolímero de poliuretano se obtiene a continuación por puesta en contacto de los reactivos, generalmente en presencia de los sistemas catalizadores o reguladores previamente definidos, a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C.
- 25.

- En el caso en que se utilice el sistema ternario preferido según la invención, el agente
- 30.



- básico se añade, en solución o no, en primer lugar al poliéter; si este es un hidroxido alcalino, este se introduce de forma cómoda en forma de una solución acuosa o de una solución alcohólica. Tras homogeneización, se elimina el agua o el alcohol por calentamiento a una temperatura comprendida entre 120 y 150°C, y trabajando bajo una presión reducida del orden de 1 a 10 mm de mercurio. El poliéter se pone a continuación bajo atmósfera de gas inerte, a presión atmosférica, se le añade el malonitrilo y el derivado de metal pesado. Tras homogeneización del conjunto se añade finalmente rápidamente el poliisocianato. Igualmente se puede, según una variante del procedimiento, añadir al poliéter que contiene el agente básico el poliisocianato en el cual se ha incorporado el malonitrilo y el compuesto de metal pesado. Igualmente se puede añadir al poliéter el malonitrilo y a continuación el poliisocianato; la reacción de formación de agrupamientos uretanos es entonces en general muy lenta; se efectúa a continuación a velocidad satisfactoria si se añade el agente alcalino y el derivado de metal pesado. La reacción es exotérmica y se mantienen los reactivos a una temperatura generalmente comprendida entre 50 y 150°C con el fin de terminar la reacción de formación del prepolimero. Esta está habitualmente terminada tras 1 h a 2 h a 80°C y sin gelificación.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención:

EJEMPLO 1**378262**

- En un reactor de 250 ml, provisto de un agitador de acero inoxidable, se introducen 187,5 g de polipropilenglicol (elcalinidad correspondiente a 5 ppm de potasa, peso molecular 1875 contenido global en metales pesados inferior a 0,4 ppm) y 0,25 ml de una solución acuosa de potasa que contiene 38,6 g de potasio por litro. Se lleva a 130°C y a continuación se pone bajo presión reducida a 1 mm de mercurio durante 1 h. Se deja volver a la presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno, a continuación a 50°C 56 mg de dileurato de dibutílestaño, 0,19 g de malonitrilo y 20,88 g de una mezcla que contiene 80 % de diisocianato-2,4 tolueno y 20% de diisocianato-2,6 tolueno. En 5 mn la temperatura se eleva a 65°C. Se la lleva entonces a 80°C y se la mantiene allí. Se efectúan a intervalos determinados valoraciones de agrupamientos isocianatos:

- Tras 1 h a 80°C : 0,0192 agrupamientos NCO por 100 ;
 Tras 2 h a 80°C: 0,0190 agrupamientos NCO por 100 ;
 20. Tras 3 h a 80°C: 0,0190 agrupamientos NCO por 100 ;
 Tras 6 h a 80°C: 0,0190 agrupamientos NCO por 100 g

25. El prepólímero, que se ha terminado tras una hora a 80°C, se mantiene a esta temperatura; se comprueba que no está gelificado tras 10 días de calentamiento.

A título de comparación se han efectuado

diversos contra-ensayos modificando los constituyentes del catalizador; se ha observado entonces que:

- sin sistema catalítico el producto gelifica tras 1 h a 80°C.
- 5. - añadiendo únicamente 0,25 ml de la solución de potasa, el producto gelifica tras 5 mn,
- añadiendo únicamente dilaurato de dibutilestaño el producto gelifica tras 45 mn a 80°C
- añadiendo únicamente melonitrilo y potasa
- 10. la reacción es muy lenta: tras 6 h a 80°C permanece n 0,0458 agrupamientos NCO por 100 g.

El contenido en metales pesados del polipropilenglicol (Fe, Zn, Bi, Co, Pb, Sn) se ha determinado por fluorescencia.

15. EJEMPLO 2

- En un reactor cilindrico de 250 ml, se cargan 180 g de polipropilenglicol (peso molecular 1.800). Este polipropilenglicol es ácido (acidez equivalente a 5 ppm de ácido clorhídrico) a la prueba de Santi R. Palit [Anal. Chem 33 No 10, p. 144 - (1.961)] y contiene un contenido en metales pesados inferior a 0,4 ppm. Se añaden al poliéter 0,25 ml de una solución acuosa de potasa que contenga 38,6 g de potasio por litro. Se lleva a 130°C durante 1 h bajo una presión de 1 mm de mercurio con el fin de deshidratar el poliéter.
20. Se añaden a continuación 0,180 g de melonitrilo y 0,054 g de dilaurato de dibutilestaño así como 20,88 g de una mezcla que contenga 80 % de diisocianato-2,4 tolueno y 20 % de diisocianato-2,6 tolueno. Se llevan los reactivos a 80°C y se valoran los agrupamientos
- 25.
- 30.



isocianato. Se encuentre:

378262

- Tras 30 mn a 80°C : 0,0210 agrupamientos NCO por 100 g
- Tras 1 h a 80°C : 0,0202 agrupamientos NCO por 100 g
- Tras 2 h a 80°C : 0,0200 agrupamientos NCO por 100 g
- 5. Tras 6 h a 80°C : 0,0198 agrupamientos NCO por 100 g

Se mantiene a continuación el prepólímero a 80°C. Se comprueba que no está gelificado tras 10 días de calentamiento.

EJEMPLO 3

- 10. Se opera como en el ejemplo 2 con los mismos reactivos pero reemplazando la solución acuosa de potasa por 0,036 g de diisocianato-1,4-bis(2,2,2)octano. Se opera como en el ejemplo 2 (sin el calentamiento durante 1 hora a 130°C bajo 1 mm de mercurio) y se
- 15. valoran los agrupamientos isocianatos; se encuentre:

- Tras 30 mn a 80°C : 0,0211 agrupamientos NCO por 100 g
- Tras 1 h a 80°C : 0,0205 agrupamientos NCO por 100 g
- Tras 2 h a 80°C : 0,0205 agrupamientos NCO por 100 g
- Tras 6 h a 80°C : 0,0203 agrupamientos NCO por 100 g

- 20. Tras 10 días a 80°C se comprueba que los prepólímeros no han gelificado.

EJEMPLO 4

- 25. En un reactor de 250 ml se cargan 195 g de polipropilenglicol (peso molecular 1875), ácido (acidez equivalente a 5 ppm de ácido clorhídrico) a la prueba

378262



de Santi. R. Palit. Se añaden 0,025 ml de una solución acuosa de potasa 0,990 N. Se deshidrata durante 1 h a 130°C bajo una presión de 1 mm de mercurio. Tras refrigeración a 60°C se añaden 0,195 g de malonitrilo, 0,010 g de dilaurato de dibutilestaño así como 50 g de diisocianato-4,4'-difenilmetano. Se llevan los reactivos a 80°C y se valoran los agrupamientos isocianatos; se encuentra:

- Tras 10 mn a 80°C: 0,0772 agrupamientos NCO por 100 g
Tras 1 h 30 mn a 80°C: 0,0770 agrupamientos NCO por 100 g
Tras 6 h a 80°C: 0,0770 agrupamientos NCO por 100 g.

Se mantiene el prepolímero a 80°C y se comprueba que no ha gelificado tras 10 días de calentamiento.

15. EJEMPLO 5

Se cargan en un reactor de 250 ml, 100 g de poliéter comercial designado bajo el nombre de "FLURACOL TP 440" (fabricado por Wyandotte). Este producto se ha obtenido por condensación de óxido de propileno sobre trimetilolpropano y posee un índice de hidroxilo de 415. Tras haber añadido 0,13 ml de una solución acuosa de potasa que contiene 38 g de potasio por litro, se lleve este poliéter a 130°C durante 45 mn bajo una presión de 1 mm de mercurio.

En otro reactor de 250 ml, se cargan 87 g de una mezcla que comprende 80 % de diisocianato-2,4

378262



5. tolueno y 20 % de diisocianato-2,6 tolueno; se añaden 0,021 g de dilaurato de dibutilestaño y 0,14 g de malonitrilo, se lleva a 40°C se introducen en 15 mn 69,5 g del poliéter precedente. Esta introducción se efectúa de tal forma que la temperatura no sobrepase los 60°C. Se eleva la temperatura a 80°C y se comprueba tras 1 hora a esta temperatura que la mezcla contiene 12,9 % en peso de agrupamientos isocianatos. Tras 4 horas a esta temperatura este contenido es siempre de 12,9 %. Tras 10 días a 80°C se comprueba que el prepolímero no ha gelificado.
- 10.

Se ha efectuado el mismo ensayo pero sin añadir el sistema catalítico. Tras adición del diisocianato el producto se gelifica al cabo de 30 mn.

15. EJEMPLO 6

- En un reactor de 250 cm³, se cargan 174 g de polipropilenglicol, de peso molecular 1740 y que tiene un contenido global en metales pesados (hierro, cinc, bismuto, cobalto, plomo, estaño) inferior a 0,4 p.p.m.. Se añaden 0,23 cm³ de una solución acuosa de potasa con 33,4 g de potasio por litro. Se calienta a 130°C y se mantiene 1 hora a esta temperatura bajo una presión reducida de 2 mm de mercurio. Se refrigera hacia 60°C y se añaden 0,174 de malonitrilo, 0,052 g de acetilacetato de cinc y 20,9 g de una mezcla de diisocianatotolueno que comprende los dos isómeros-2,4 y -2,6 en proporciones -80-20.
- 20.
- 25.

- Se calienta a 80°C y se comprueba que el prepolímero está terminado tras 1 hora (contenido en agrupamientos NCO/100 g: 0,0218). Se comprueba, man-
- 30.



378262

teniendo el prepolímero a 80°C, que no ha gelificado tras 10 días.

La determinación del contenido en metales pesados del polipropilenglicol se ha hecho por fluorescencia X.

5.

EJEMPLO 7

En un reactor de 250 cm³ se cargan 0,195 g de una solución acuosa de cloruro férrico al 27 % y 174 g de polipropilén glicol (el del ensayo nº 6). Se calienta a 130°C y se mantiene 30 mn bajo una presión reducida a 2 mm de mercurio. Se refrigera hacia 90°C, se añaden 0,23 cm³ de una solución acuosa de potasa con 38,4 g de potasio por litro y se lleva de nuevo a 130°C durante 1 hora bajo una presión de 1 a 2 mm de mercurio. Se refrigera hacia 90°C después a 65°C, se añaden 0,174 g de melonitrilo y 21,0 g de diisocianato-tolueno (el del ensayo nº 1) y se lleva a 80°C. Tras 30 mn el contenido en agrupamientos ECO libre es de 0,0242 %. El prepolímero se mantiene a 80°C. Se comprueba que no ha gelificado tras 10 días de calentamiento.

10.

15.

20.

EJEMPLO 8

En un reactor de 250 cm³ se cargan 0,042 g de melonitrilo y 158 g de diisocianato-tolueno (el del ensayo nº 1). En un segundo reactor se colocan 44 g de Napiol R 101 (poliéster ramificado que contiene 0,856 agrupamientos OH/100 g vendido por Naphtachimie, de peso molecular medio igual a 600, que contiene aproximadamente 10 p.p.m. de cinc y con reacción alcalina a la prueba de Santi R. Pelit). Se vierte a continuación este poliéster rápidamente en el

25.

30.

POOR
QUALITY

378262



- 16 -

- reactor que contiene el diisocianato y el malonitrilo. La mezcla de los reactivos se calienta entonces y se mantiene a 80°C. Se comprueba que el prepolímero está terminado tras 1 hora de calentamiento (contenido NCO/100 g: 0,707). El prepolímero se mantiene a 80°C y se comprueba que no ha gelificado al cabo de 14 días mientras que el contenido en NCO es aún de 0,624 agrupamientos /100 g.

EJEMPLO 9

10. En un reactor de 250 cm³, se cargan 0,040 g de malonitrilo y 160 g de diisocianato-tolueno (el mismo que en ejemplo 1), se agita bajo nitrógeno seco y se cuecen en 48 mm 40 g de Napiol SP 800 (poliéster ramificado que contiene 0,895 OH/100 g vendido por la Société Naphchimie, básico a la prueba de Santi R. Palit y que contiene 10 p.p.m. de cinc). La temperatura de la mezcla se eleva de 24°C a 36°C al fin de la adición del napiol. Se calienta entonces a 80°C y se sigue la evolución del grado de los agrupamientos NCO libres
15. en función del tiempo. Se comprueba que el prepolímero está terminado tras 1 hora de calentamiento (0,744 agrupamientos NCO/100 g). El prepolímero se mantiene a 80°C. Se comprueba que el producto no ha gelificado tras 13 días de calentamiento mientras que el contenido en NCO es de 0,621 agrupamientos NCO/100 g.

EJEMPLO 10

30. En un reactor de 250 cm³ se introducen 187,5 g de polipropilenglicol (peso molecular 1875), 0,19 g de malonitrilo, 0,036 g de diiso-1,4 biciclo (2.2.2) octano, 56 mg de dilaurato de dibutilestaño

378262



5. y 20,88 g de una mezcla que contiene 80 % de diisocianato-2,4 tolueno y 20 % de diisocianato-2,6 tolueno. Se llevan los reactivos a 80°C y se comprueba que el prepólímero esté terminado tras 1 hora de calentamiento. Este prepólímero no está gelificado tras 10 días de calentamiento.

EJEMPLO 11

10. En un reactor de 500 cm³, se colocan 497 g de diisocianatotolueno (el mismo que el del ejemplo 1) y se introducen a velocidad regular en 3 h 35 mn, a 62-65°C, bajo agitación, 132 l g de Napiol R 101 (poliéster del ejemplo 8). Se llevan después los reactivos a 70°C, y se comprueba que el prepólímero esté terminado tras 30 mn de calentamiento. Se refrigera rápidamente a 36°C y se toman 200 g del prepólímero al cual se añaden 0,042 g de melonitrilo. Tras homogeneización, se mantienen el prepólímero a 80°C y se comprueba que no ha gelificado al cabo de 14 días. La fracción de prepólímero que no ha sido estabilizado
15. está gelificado tras 10 h de calentamiento a 80°C.
- 20.

EJEMPLO 12

25. En un reactor de 250 cm³ se introducen 158 g de diisocianatotolueno (constituida por una mezcla de los dos isómeros -2,4 y -2,6 en las proporciones 80/20) y 0,0237 g de cloruro de octilo y se introducen en 3 h 50 mn, hacia 60°C, 42 g de un poliéster polihidroxilado definido bajo su nombre de denominación comercial: Napiol R 101. Este poliéster que es vendido por Naphtachimie, es un poliéster ramificado que contienen 0,855 agrupamientos OH/100 g.
- 30.

378262
- 18 -



- Contiene 10 ppm de cinc (determinación por fluorescencia X), y posee una reacción ligeramente alcalina [ensayo de SANTI R. PALIT: Anal. Chem. 33 nº 10- 1441]. Por otra parte se ha puesto de manifiesto que el cloruro de octilo añadido destruye la alcalinidad del medio y hacia el medio ácido (ensayo de SANTI R. PALIT). El prepolímero está terminado por calentamiento durante 30 mn a 70°C. Se añaden entonces 0,042 g de malonitrilo, se homogeniza la mezcla y se mantiene el prepolímero a 80°C.
5. Se comprueba entonces tras 14 días de calentamiento que el prepolímero no ha gelificado.

Repitiendo el mismo ensayo sin añadir malonitrilo, se comprueba que el prepolímero se ha gelificado tras 5 días a 80°C.

15. EJEMPLO 13

- En un reactor de 250 cm³ se cargan 158 g de diisocianato-tolueno (el del ensayo precedente) y 0,042 g de malonitrilo. Se toman por otra parte 42 g de Napiol R 101 (idéntico al del ensayo nº 8) y se hace borbotear una corriente gaseosa de ácido clorhídrico de forma que la acidez del medio sea de 4×10^{-3} moles de ácido clorhídrico por 100 g de Napiol. El Napiol acidificado se vierte a continuación en 45 mn en la mezcla diisocianato-tolueno + malonitrilo mantenido hacia 60°C. Se calienta la mezcla reaccional a 80°C y se comprueba que el prepolímero está terminado tras 30 mn de calentamiento. Mantenido a 80°C la composición así obtenida no está gelificada tras 21 días de calentamiento.

30.



- N O P A -

378262

Descrita suficientemente la naturaleza

del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

- 5. de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patente y otra Adición presentadas en Francia con los números y fechas siguientes: 69 10477 de 4 de abril de 1.969, 69 39761 de 19 de noviembre de 1.969 y 69 39762 de 19 de noviembre de 1.969, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre:
- 10. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS CON AGRUPAMIENTOS ISOCIANATOS TERMINALES; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos con agrupamientos isocianatos terminales, caracterizado porque se hace reaccionar un poliéster polihidroxiado con un poliisocianato, eventualmente en presencia de un compuesto químico, o de una mezcla de compuestos químicos que actúan como catalizadores o reguladores de la reacción de formación de agrupamientos uretanos, añadiéndose en cualquier momento de la evolución del citado medio de reacción melonitrilo de fórmula



25.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el malonitrilo se adiciona al citado medio de reacción a razón de 10^{-3} moles a 3000×10^{-3} moles por agrupamiento derivado de poliéter polihidroxilado presente en el prepolímero.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto químico que sirve de regulador o de catalizador de la reacción de formación de agrupamientos uretanos es un ácido orgánico o mineral.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de compuestos químicos que sirve de regulador o de catalizador de la reacción de formación de agrupamientos uretanos esté constituida por un agente básico elegido entre los hidróxidos alcalinos o las aminas terciarias, asociado a un compuesto metálico elegido entre los derivados del cobalto, del estaño, del plomo, del bismuto, del cinc o del hierro.

20. 5.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos con agrupamientos isocianatos terminales; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

25. Este memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

México,
RHOE-POULENC S.A.

4 ABR. 1970

GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmador: F. Hernández Ruiz