

SECCION TECNICA
CLASIFICACION L.P.C.
CLASE E. 08
~~SUBCLASIFICACION DE LA CLASE~~
~~PATENTES~~ G
29 ABR. 1970
ENTRADA



29

379150

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, 19898 - USA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA COMPOSICION PARA REVESTIMIENTOS
DE POLIURETANO VULCANIZABLE POR LA HUMEDAD".

Prioridad: Patente estadounidensen.° 821.085 del 1-5-69

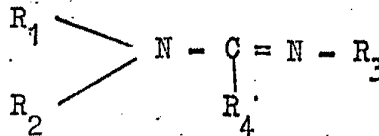
379150

- 3 -



1 cianato libre y una molécula de agua reacciona con dos grupos isocianato libres.

Los catalizadores utilizados en este invento son amidinas sustituidas de fórmula



5 donde R_1 y R_2 son, independientemente, alquilo C_1-C_4 o alquilo C_1-C_4 sustituido, donde los sustituyentes son: alcoxi-
 10 R_3 es alquilo C_1-C_{18} y R_4 es hidrógeno o alquilo C_1-C_5 o bien una o las dos parejas R_1-R_2 , R_1-R_3 , R_1-R_4 , R_2-R_3 , R_2-R_4 y R_3-R_4 , están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 9 miembros constituido por átomos de carbono y no más de 2 heteroátomos, incluidos los átomos de nitrógeno amidínico, del grupo formado por nitrógeno, oxígeno y azufre. Cualquiera de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 puede llevar uno o más grupos alcoxi C_1-C_4 .

15 Las composiciones para revestimiento de poliuretano, de un solo envase, vulcanizables por la humedad, son generalmente soluciones de prepolímeros terminados en isocianato que vulcanizan o secan cuando se exponen al aire por
 20 reacción de los grupos isocianato libres con el agua de la atmósfera. Seleccionando apropiadamente los polioles utilizados en la preparación del prepolímero y la relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo, las propiedades físicas de la película seca producida pueden ser variadas dentro de límites considerables. En las composiciones para revestimiento vulcanizables por la humedad a base de isocianatos alifáticos, el tiempo requerido para secar es frecuen-
 25 temente tan prolongado que el uso de estos revestimientos
 30

379150

- 4 -

29



1 es inconveniente. Debido a la excepcional capacidad de los
catalizadores de este invento para catalizar la reacción
de los grupos isocianato alifáticos con agua, la velocidad
5 de secado o vulcanización de los revestimientos vulcaniza-
bles por la humedad derivados de poli-isocianatos alifáti-
cos puede ser acelerada considerablemente mediante la adi-
ción de cantidades relativamente pequeñas de las guanidi-
nas sustituidas descritas con anterioridad.

10 El término "poli-isocianato alifático" en el senti-
do utilizado aquí incluye cualquier poli-isocianato orgáni-
co en el que los grupos isocianato estén unidos a átomos de
carbono saturados. Los poli-isocianatos cicloalifáticos y
los poli-isocianatos que contienen anillos aromáticos, como
15 di-isocianato de xilileno, pueden ser utilizados siempre que
cumplan la limitación antes establecida. Los poli-isociana-
tos alifáticos representativos son los siguientes: di-iso-
cianato de 1,4-tetrametileno, di-isocianato de 1,6-hexame-
tileno, di-isocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno,
di-isocianatos de m- y p-xilileno, di-isocianato de α, α, α' ,
20 α' -tetrametil-p-xilileno, isocianato de 3-isocianatometil-
3,5,5-trimetilciclohexilo, fenilen-bis(isocianato de 2-eti-
lo), di-isocianato de 4-metil-1,3-ciclohexileno, di-isocia-
nato de 2-metil-1,3-ciclohexileno, 4,4'-metilen-bis-(iso-
cianato de ciclohexilo) y 2,4'-metilen-bis(isocianato de
25 ciclohexilo). Además, pueden utilizarse di-isocianatos ali-
fáticos que contengan uniones éster. Son ilustrativos de es-
tos isocianatos el carbonato de bis(2-isocianatoetilo), fu-
marato de bis(2-isocianatoetilo), 4-ciclohexen-1,2-dicarbo-
xilato de bis(2-isocianatoetilo) y ésteres alquílicos infe-
30 riores de ácido 2,5-di-isocianato-valérico. Los poli-isocia

379150

- 5 -

29



1 natos que contienen 3 o más grupos isocianato por molécula,
como isocianato de 2,4-bis(4-isocianatociclohexilmetil)ci-
clohexilo, también pueden ser utilizados pero, de preferen-
cia, solo en pequeñas cantidades en combinación con di-iso-
5 cianatos. El isocianato preferido es el 4,4'-metilen-bis-
(isocianato de ciclohexilo) (PICM) debido a los revestimien-
tos de gran calidad que forma y a su volatilidad relativa-
mente baja. Las mezclas isoméricas de PICM que son líquidas
a la temperatura ambiente son especialmente preferidas
debido a la conveniencia de su manipulación. Estas mezclas
10 PICM líquidas contienen menos del 25 % de isómero trans-
trans y menos del 75 % de isómero cis-cis. Se preparan por
fosgenación de las correspondientes mezclas isoméricas de
4,4'-metilen-bis(ciclohexilamina) (PACM), por procedimien-
15 tos conocidos en la técnica, véanse las patentes estadouni-
denses 2.644.007, 2.680.127, y 2.908.703. Las mezclas de
isómeros PACM que por fosgenación dan PICM líquido son tam-
bién conocidas en la técnica y pueden ser obtenidas por hi-
drogenación de metilendianilina en condiciones suaves y/o
20 por cristalización fraccionada de mezclas de isómeros PACM,
en presencia de agua y alcoholes.

Los dioles y polioles que pueden ser utilizados inclu-
yen una amplia gama de materiales conocidos por los expertos
en la técnica de los revestimientos de poliuretano. Están
25 comprendidos los polialquilenéter-polioles y poliéster-po-
lioles, que se pueden obtener ambos en la forma antes des-
crita.

Los poliésteres terminados en hidroxilo representati-
vos son los polialquilenéter-polioles preparados por políme-
30 rización o copolimerización de éteres cíclicos, como óxido

379150



1 de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno y tetrahidrofurano o por polimerización o copolimerización de uno de estos éteres cíclicos en presencia de alcoholes polihídricos como alcanodiolos o polioles alifáticos, como
5 etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, glicerol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (normalmente conocido por trimetilolpropano) o sorbitol. Los poliésteres adecuados son los poliésteres terminados en hidroxilo preparados a partir de uno o más ácidos dicarboxílicos y uno
10 o más compuestos dihidroxilados alifáticos. Son ejemplos representativos de los ácidos dicarboxílicos que pueden ser utilizados el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácidos bencenodicarboxílicos. Como ejemplos de compuestos hidroxílicos adecuados citaremos el etilenglicol,
15 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden prepararse análogamente poliésteres que contengan más de dos grupos hidroxilo, utilizando una o más sustancias reaccionantes con no
20 más de dos grupos funcionales. También se pueden emplear mezclas de polioles. Estos polioles deben cumplir generalmente los requisitos de funcionalidad y peso equivalente indicados más adelante. Los polioles de bajo peso molecular, es decir, un peso molecular inferior a 350 aproximadamente, pueden ser utilizados con ventaja en mezcla con polioles poliméricos en algunas ocasiones. Son representativos de estos materiales el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6 y pentaeritritol.

30 En la preparación de revestimientos vulcanizables por

379150

- 7 -



1970

1 la humedad, se utilizan alrededor de 1,4-2,1 equivalentes
de poli-isocianato por equivalente de poliol. La funciona-
lidad del poliol o mezcla de polioles utilizados está com-
prendida generalmente entre 2 y 4 y de preferencia entre
5 2 y 3. Si se emplea un isocianato de funcionalidad supe-
rior a 2, la funcionalidad de los polioles debe ser ajusta-
da hacia abajo normalmente. El peso equivalente medio de
los polioles debe estar comprendido entre 90 y 560 aproxi-
madamente.

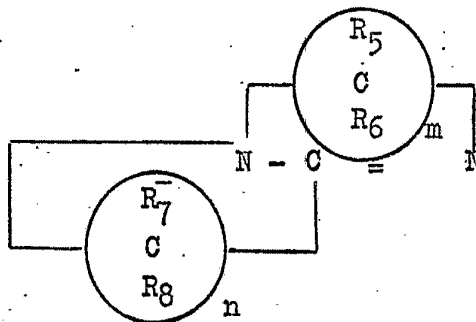
10 Las composiciones para revestimiento pueden ser pre-
paradas por adición de un poli-isocianato alifático a una
mezcla anhidra de polioles y disolvente y calentando a tem-
peraturas de hasta unos 100°C hasta que la reacción es prác-
ticamente completa. Si se desea, puede invertirse el orden
15 de adición. La adición de los disolventes puede ser post-
puesta hasta que se ha formado el prepolímero. La formación
del prepolímero puede ser acelerada añadiendo pequeñas can-
tidades (0,001-0,01 %) de catalizadores de organoestaño,
como dilaurato de dibutilestaño. Como disolvente es adecua-
do cualquier líquido orgánico inerte, relativamente volátil,
20 en el que sean solubles las sustancias reaccionantes y los
productos. Por "inerte" se entiende que las sustancias reac-
cionantes y los productos diversos no reaccionan con el di-
solvente. Son disolventes representativos los hidrocarburos
aromáticos con tolueno y xileno, ésteres como acetato de
25 etilo y acetato de β -etoxietilo, cetonas como metil-etil-ce-
tona y éteres como éter di-isopropílico. Las cantidades y
tipos de disolventes utilizados dependen en gran parte de la
viscosidad y de la velocidad de evaporación deseada para el
30 revestimiento.



Una discusión general útil de los revestimientos vulcanizables por la humedad puede ser encontrada en el Capítulo X de "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Parte II, Saunders y Frisch, Interscience Publishers, 1964.

Aunque gran parte de esta discusión se refiere a revestimientos a base de poli-isocianatos aromáticos, es ampliamente aplicable a los revestimientos a base de poli-isocianatos alifáticos si se tiene en cuenta la menor reactividad de los grupos isocianato alifáticos.

Una clase preferida de amidinas para uso en la preparación de revestimientos vulcanizables por la humedad es aquella en la que una de las parejas R_1-R_3 o R_2-R_3 forma un anillo de 5 a 7 miembros constituido por los dos átomos de nitrógeno amidínico y átomos de carbono y una de las parejas R_2-R_4 o R_1-R_4 forma un anillo de 5 a 9 miembros constituido por un átomo de nitrógeno amidínico y átomos de carbono. Esta clase de amidinas puede ser representada por la fórmula:



donde R_5 , R_6 , R_7 y R_8 son, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , m es un número entero de 2 a 4 y n es un número entero de 3 a 7. Estas amidinas son especialmente activas en la promoción de la reacción entre agua e isocianato y los revestimientos resultantes poseen unas propiedades físicas superiores. Dentro de esta clase, son especialmente

379150



APR 1970

1 preferidos los compuestos 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5
y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7. Otros compuestos re-
presentativos de esta clase son 1,4-diazabicyclo[3.3.0]oc-
tano-4; 2-metil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]-noneno-5; 2,7,8-tri-
5 metil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5; 2-butil-1,5-diazabi-
ciclo[4.3.0]noneno-5; y 1,9-diazabicyclo[6.5.0]trideceno-8.

Los catalizadores preferidos son los descritos ante-
riormente como preferidos en la preparación de espumas, es
decir aquéllos en los que una de las parejas R_1-R_3 o R_2-R_3
10 forma un anillo de 5 a 7 miembros y una de las parejas
 R_2-R_4 o R_1-R_4 forma un anillo de 5 a 9 miembros, como se ha
descrito anteriormente. Son especialmente preferidos los com-
puestos 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5 y 1,8-diazabicyclo
[5.4.0]undeceno-7. Las amidinas sustituidas pueden ser uti-
15 lizadas en cantidades que oscilan aproximadamente entre
0,05 % y 2,0 % en peso, calculado sobre el peso total de la
composición de revestimiento, para acelerar efectivamente
la vulcanización de las composiciones de revestimiento vul-
canizables por la humedad. La cantidad exacta de cataliza-
20 dor varía con la composición particular de revestimiento, la
humedad y la temperatura y la velocidad de vulcanización de-
seada. Las cantidades preferidas oscilan entre 0,2 % y 1,0 %
en peso. En el caso del 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5, uti-
lizado en una proporción de 0,25 % en una composición para
25 revestimiento típica a base de 4,4'-metilén-bis(isocianato
de ciclohexilo), el tiempo necesario para que desaparezca
la pegajosidad es de 39 minutos y el revestimiento alcanza
una dureza Sward de 32 en 24 horas a 75°F (24°C) y 50 % de
humedad relativa. La duración en el bote o duración opera-
30 ble de esta composición para revestimiento después de la

379150

-10-



ABR. 1970

1 adición del catalizador de diazabicyclononeno es alrededor
de 20 horas. Los catalizadores de este invento deben ser
agregados a la composición para revestimiento poco antes de
ser aplicado este último, debido a que la vida útil de la
5 composición para revestimiento es limitada en presencia del
catalizador, aunque sea en ausencia de humedad.

El uso de catalizadores de amidina sustituida en las
composiciones para revestimiento de este invento reduce con-
siderablemente el tiempo necesario para que desaparezca la
10 pegajosidad en los revestimientos. Por lo tanto, los reves-
timientos se vuelven duros y resistentes a los daños en un
tiempo mucho más corto que los revestimientos de la técnica
anterior. Los revestimientos son especialmente útiles como
cubiertas no decolorantes para pisos y acabados para madera.

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

EJEMPLO 1

20 Se prepara N'-n-decil-N,N-dimetilformamida de la si-
guiente forma:

A una solución de 27,4 g de N,N-dimetilformamida en
50 ml de éter de petróleo, agitada bajo nitrógeno y enfria-
da en hielo, se añade gota a gota una solución de 23,1 g de
POCl₃ en 40 ml de éter de petróleo. La mezcla de reacción
25 se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambien-
te. A esta mezcla se añade gota a gota una solución de 19,6 g
de n-decilemina en 40 ml de éter de petróleo. La mezcla de
reacción se deja en reposo durante 2 días a la temperatura
ambiente. Se forman dos capas que se separan. A la capa in-
30 ferior se agrega lentamente una solución de 40 g de hidróxi-

379150 - 11-



1970

1 do sódico en 500 ml de agua. La suspensión resultante se
extrae con éter de petróleo y los extractos combinados se
secan sobre carbonato potásico. El disolvente se separa del
extracto seco por evaporación a presión reducida. Después
5 el residuo se destila a vacío para obtener el producto, p.
e. 98°C a 0,04 mm de mercurio.

Análisis para $C_{13}H_{28}N_2$:

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

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

10 Las otras amidinas pueden ser preparadas de forma si-
milar.

En el siguiente ejemplo de composición para revesti-
miento, las propiedades físicas se miden en la forma indica-
da a continuación:

15 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 - ASTM-D-412 velo-
cidad de la cabeza cruzada = 2"/minuto (5,1 cm/minuto).

EJEMPLO 2

25 A 112 partes de la mezcla de isómeros de 4,4'-metilen-
bis(isocianato de ciclohexilo) se añade una solución seca de
100 partes de propilen-éter-triol (peso equivalente 210, pre-
parado por condensación de óxido de propileno con glicerol)
en 318 partes de xileno. La mezcla se calienta a unos 90°C
durante 4 horas aproximadamente, hasta que se alcanza la pro-
porción teórica de grupos -NCO de 3,02 % en peso. En la com-
posición para revestimiento resultante se disuelven alrede-
30 dor de 2 partes de 4,4'-butiliden-bis-(6-terc-butil-m-cre-



sol) y 2 partes de p-metoxibenzalmalonato de metilo como estabilizadores.

A dos porciones de esta composición para revestimiento, se añade 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5 en cantidades de 0,25 % a 0,50 % en peso, calculado sobre el peso total de la composición para revestimiento. A título comparativo, se añade 1,0 % en peso de dilaurato de dibutilestano a una tercera porción de la composición para revestimiento.

Rápidamente se preparan unas películas estiradas de 3 mils (0,075 mm) de espesor en húmedo a partir de 4 porciones de la composición para revestimiento catalizada. Las características de vulcanización de las muestras a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa estén tabuladas a continuación.

Catalizador	1,5-Diazabicyclo- [4.3.0]noneno-5	Dilaurato de dibutilestano
Cantidad de catalizador, %	0,25 0,50	1,0
Duración calculada en el bote	22 horas <10 min.	>1 año
Tiempo para que desaparezca la pegajosidad, minutos	39 8	90
Dureza Sward, después de desaparecer la pegajosidad		
Inmediatamente	10 118	4
1 hora	- 30	6
3 horas	26 38	18
1 día	32 40	28
3 días	- 48	38
Dureza al lápiz, después de desaparecer la pegajosidad		
Inmediatamente	6B 4B	6B
1 hora	5B 2B	5B
3 horas	3B B	4B
3 días	B B	B

379150

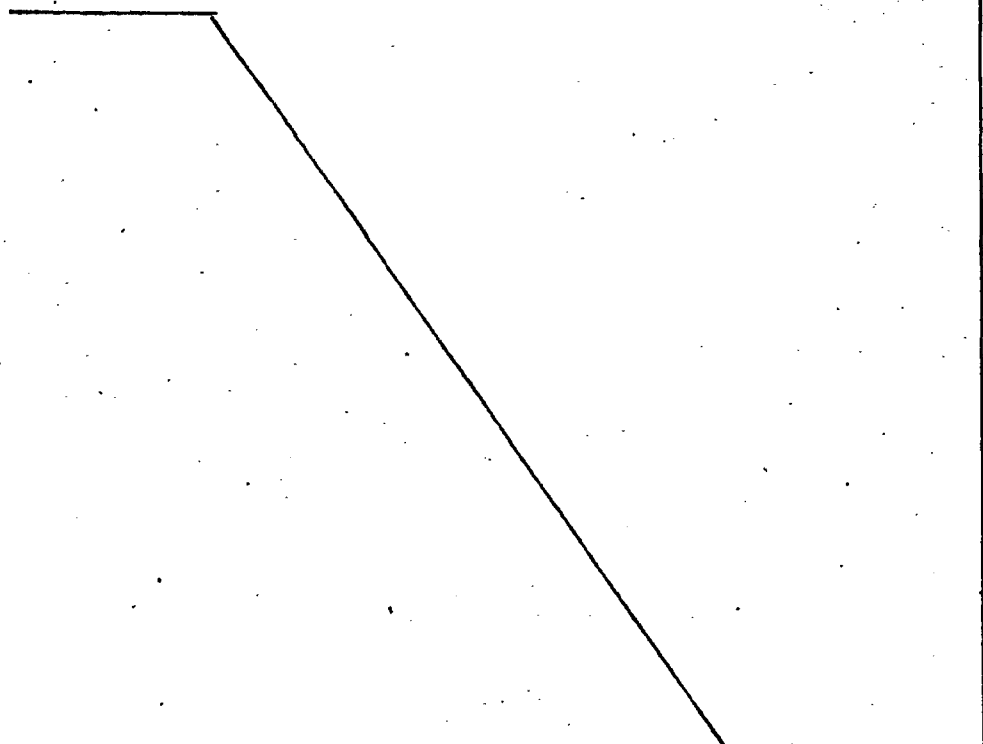


BR. 1970

También se preparan unas películas estiradas de 20 mils (0,501 mm) de espesor en mojado a partir de las mismas tres composiciones de revestimiento catalizadas y se vulcanizan durante 1 semana a 75°F (24°C) y 50 % de humedad relativa. Las propiedades físicas de las películas resultantes están tabuladas a continuación.

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

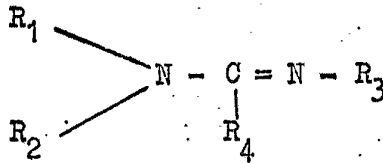
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

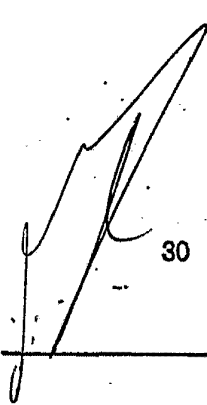
1. Un procedimiento para la preparación de una composición para revestimientos de poliuretano vulcanizable por la humedad, que consiste en mezclar un prepolímero de poliuretano terminado en grupos isocianato alifáticos y un catalizador a base de amidina sustituida de fórmula:



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

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el catalizador de amidina es N'-ciclohexil-N,N-dimetilformamidina.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la amidina está seleccionada de forma que una de las parejas R_1-R_3 o R_2-R_3 están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 7 miembros constituido por los dos átomos de nitrógeno amidínico y átomos de carbono y una de las parejas R_1-R_2 o R_2-R_4 están unidas entre sí para formar un anillo de 5 a 9 miembros constituido por un átomo de nitró-



579150 -15-



BR. 1970

1

geno amidínico y átomos de carbono.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el catalizador es 1,5-diazabicyclo [4.3.0] noneno-5.

5

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION PARA REVESTIMIENTOS DE POLIURETANO VULCANIZABLE POR LA HUMEDAD".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 29 Abril 1970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30