

P.- 44.269

OZ 69059 Span

Dr. Pe/Os

379429

379429



Memoria descriptiva

CLASIFICACION	08
SUBCLASIFICACION	G

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entida / de nacionalidad alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIURETANOS NO
ESPUMADOS"

(Clase Internacional C08g)

24.3.70.



Es sabido preparar poliuretanos por reacción de polioles con poliisocianatos de acuerdo con el procedimiento de poliadición de isocianato. En calidad de polioles son apropiadas, por ejemplo, las siguientes sustancias:

5 poliéteres, politioéteres, poliésteres, poliésteramidas y poliacetales. En calidad de poliisocianatos se pueden emplear la mayor parte de los tipos hoy día conocidos, preferiblemente diisocianatos y triisocianatos. Para la poliadición entra en utilización bien sea el denominado

10 "procedimiento de una única etapa" o bien sea el "procedimiento de polímero previo".

También es sabido ya acelerar la reacción de los grupos isocianato con los átomos de hidrógeno activo de los polioles mediante catalizadores. Así, ya es conocido desde hace largo tiempo un tal efecto activador de aminas terciarias. Además de las aminas terciarias, encuentran utilización, en calidad de catalizadores, también compuestos metálicos orgánicos, tales como por ejemplo octoato de estaño divalente y dilaurato de di-n-butil-estaño. También es conocido un efecto catalítico a este respecto de

15 compuestos metálicos orgánicos que, además de un enlace alcohólico del metal con los radicales orgánicos, contienen también un enlace de coordinación. Tales compuestos de quelato son, por ejemplo, los acetil-acetonatos de zirconio, vanadio y titanio.

20

25

Sin embargo, todos los catalizadores conocidos tienen todavía desventajas. Así, por ejemplo, en muchos catalizadores es insuficiente el efecto activador. Los acetilacetonatos no son solubles, o son solo insuficientemente solubles, en algunos sistemas de reacción, de

30

24.3.70.



modo que desaparece ampliamente el efecto catalítico.

También es sabido ya que en la preparación de materiales espumados sobre la base especial de poliéster-poliisocianato, en la que se utiliza agua en calidad de agente formador de espuma y una amina terciaria en calidad de activador, se puede influir de modo ventajoso sobre la estructura de poros del material espumado por adición de alcoholatos de zirconio, que se derivan de alcoholes de cadena larga con al menos 6 átomos de carbono.

Se ha encontrado ahora, de modo sorprendente, que en determinadas mezclas de reacción para la síntesis de poliuretanos, que están ampliamente exentas de agua, y en las que no se disuelven la mayor parte de los acetilacetatos, por la adición de alcoholatos o fenolatos de zirconio o zirconilo aparece un efecto catalítico favorable sobre la poliadición.

Junto con este favorable efecto catalítico aparece sorprendentemente además una nueva ventaja técnica. En efecto, si tales sistemas contienen vestigios de agua, estos pueden ser eliminados de modo muy cómodo por la adición de estos alcoholatos de zirconio. Estos alcoholatos reaccionan en efecto con agua para formar los correspondientes ésteres polímeros con aproximadamente 4 hasta 6 átomos de zirconio en la molécula, y parcialmente también para formar los correspondientes alcoholes y compuestos de hidroxizirconio, los cuales por su parte son capaces de entrar en reacción con grupos isocianato. Se ha de aconsejar, añadir los alcoholatos de zirconio en una primera etapa al componente que contiene vestigios de agua, y deshidratar de esta manera a este componente antes

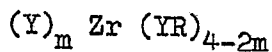
30
24.3.70.

379429



de la adición del isocianato.

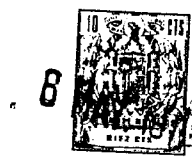
El objeto más exacto del invento es un procedimiento para la preparación de poliuretanos no espumados por reacción de poliisocianatos con polioles, de acuerdo con el procedimiento de poliadición, en presencia de catalizadores, el cual está caracterizado porque, en calidad de catalizadores y/o de agentes fijadores de agua, se emplean compuestos de zirconio orgánicos solubles en la mezcla de reacción, eventualmente condensados de modo total o parcial por salida intermolecular o intramolecular de alcohol o tioalcohol o de fenol o tiofenol, de la fórmula general



en la que Y significa oxígeno o azufre, m significa 1 ó 0, preferiblemente 0, y R representa en cada caso un mismo radical o varios radicales diferentes del grupo de radicales cicloalcohilo, arilalcohilo, alcohilarilo, arilo o preferiblemente radicales alcohilo ramificados o no ramificados con 1 hasta 5 átomos de carbono, con eventualmente un átomo de oxígeno o de azufre entre 2 átomos de carbono, y porque se emplean polioles que están ampliamente exentos de agua.

Polioles en el sentido del invento son, preferiblemente, poliéter-polioles con una funcionalidad frente a grupos isocianato de 2 hasta 9 e índices de hidroxilo de 30 hasta 600. Tales poliéter-polioles pueden ser preparados por reacción de alcoholes polivalentes con óxidos de alcohileno. En calidad de alcoholes polivalentes se pueden utilizar en este caso, por ejemplo, glicerina,

30
24.3.70.



trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita, glucosa y sa-
 carosa. En calidad de óxidos de alcoholeno apropiados se
 pueden citar, en calidad de ejemplos, óxido de propileno,
 1,2-, 1,3- y 2,3-epoxibutano, óxido de estireno y epiclora-
 5 hidrina. También se pueden emplear mezclas de estas sus-
 tancias con hasta 30% en peso de óxido de etileno. La reac-
 ción puede ser catalizada mediante bases. Sin embargo, se
 utilizan preferiblemente poliéter-polioles, los cuales se
 han obtenidos por tal reacción con catalísis por ácido,
 10 tal como por ejemplo con utilización de trifluoruro de
 boro. Es característico de tales poliéter-polioles el he-
 cho de que, además de grupos OH secundarios, contienen una
 cantidad considerable de grupos OH primarios.

Un procedimiento de preparación preferido es-
 15 tá descrito por ejemplo en la memoria de patente británi-
 ca 1.016.589. En todos estos polioles a base de sacári-
 dos utilizados de acuerdo con el invento se puede partir
 naturalmente a fin de cuentas de almidones, los cuales
 según es conocido pueden ser transformados con facilidad
 20 en los monosacáridos o en los oligosacáridos.

Además, se puede emplear en calidad de polio-
 les en el sentido del invento poliéteres a base de etilén-
 diamina y/o dietiléntriaminaóxidos de alcoholeno, o poliés-
 25 teres, por ejemplo a base de ácido adípico etilénglicol,
 con grupos OH terminales.

Finalmente, se pueden utilizar en calidad de
 compuestos polihidroxílicos, de acuerdo con el invento,
 también poliéteres, tal como se pueden obtener por ejem-
 plo por la poliadición de compuestos epoxídicos con agua.
 30 En calidad de ejemplos se pueden citar, por lo tanto,
 24.3.70.



poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) poli(óxido de 1,2-butileno) y poliepiclorhidrina. Los poli(óxidos de butileno) se pueden obtener también por polimerización de tetrahidrofurano.

5 En el caso de los polioles obtenidos de acuerdo con la memoria de patente británica 1.016.589 y otros poliéter-polioles, la mayor parte de los acetilacetatos o quelatos no son solubles o solo son insuficientemente solubles, mientras que los catalizadores que contienen zirconio utilizados de acuerdo con el invento son allí bien solubles.

10 En calidad de poliisocianatos, se pueden utilizar de acuerdo con el invento todos los isocianatos hoy día usuales en la técnica de los poliuretanos. Se prefieren también diisocianatos y triisocianatos. Se consideran, por lo tanto, isocianatos divalentes y polivalentes, alifáticos y aromáticos, tales como por ejemplo alcoholéndiisocianatos, tales como tetra- y hexa-metilén diisocianatos, ariléndiisocianatos y los correspondientes productos de alcoholación, tales como meta- y para-feniléndiisocianato, naftiléndiisocianato, difenilmetándiisocianato, toluiléndiisocianatos, tales como 2,4- y 2,6-toluiléndiisocianato y sus mezclas, di- y tri-isopropilbencéndiisocianato y trifenilmetántriisocianato, triéster para-isocianatofenílico de ácido tiofosfórico, triéster para-isocianatofenílico de ácido fosfórico, aralcohildiisocianatos, tales como 1-(isocianatofenil)-etilisocianato o meta- y para-xililéndiisocianato, así como también poliisocianatos de los tipos arriba enumerados, sustituidos también por diferentes grupos, tales como por ejemplo alcoxi, ariloxi, NO₂ y

30
24.3.70.



Cl, y además polifenilpolimetilénpoliisocianatos, que se obtienen por condensación con anilina-formaldehído y subsiguiente fosgenación, también los productos de reacción de los isocianatos arriba citados con un déficit de compuestos polihidroxílicos, tales como por ejemplo trimetilolpropano, hexántriol, glicerina y butándiol. Además, se pueden citar aquí los poliisocianatos encapsulados o terminados por ejemplo por fenoles o bisulfito, así como isocianatos polimerizados con estructura de anillo de isocianurato.

Preferiblemente se trabaja, según el invento, haciendo reaccionar solo los compuestos polihidroxílicos con los isocianatos. La proporción cuantitativa se escoge en este caso de tal modo que por cada grupo hidroxilo hay aproximadamente 0,4 hasta 2,0 grupos isocianato. Preferiblemente, por cada grupo hidroxilo deberá haber un grupo isocianato.

Cuando el poliol contiene todavía agua en una concentración mayor de 0,08% en peso, para evitar una reacción de los grupos isocianato con el agua se debe deshidratar previamente. En muchos casos, se utilizó para ello un agente deshidratante, tal como por ejemplo zeolita. Se ha comprobado ahora que los compuestos de zirconio utilizados de acuerdo con el invento son también apropiados para eliminar el agua desde el poliol. Para esto, el poliol previsto para el procedimiento de acuerdo con el invento es mezclado con la cantidad del correspondiente compuesto de zirconio equivalente al agua allí contenida, y se deja reposar durante algún tiempo a la temperatura ambiente.

30
24.3.70.



Después se introduce con agitación el isocianato y se vierte la mezcla de reacción así resultante en un molde, en el que se lleva a término la poliadición. En general, se puede desmoldear después de corto tiempo. En este modo de trabajo resulta un material estable sin formación de burbujas ni de espuma.

En principio, se pueden emplear adicionalmente también agentes de reticulación conocidos, tales como por ejemplo glicol, butándiol, etiléndiamina, 1,3-diaminopropano, 4,4'-diaminodifenilmetano e hidrazina. Según es conocido, se trabaja entonces también bien sea según el "procedimiento de una única etapa" bien sea según el "procedimiento del polímero previo". Las proporciones cuantitativas de los participantes en la reacción deben ser modificadas en muchos casos en este modo de trabajo. Sin embargo, pueden ser determinadas con facilidad en ensayos previos. En general, se utilizará en este caso el isocianato en exceso con relación al polioliol, y por el contrario el agente de reticulación en déficit.

En el caso de los catalizadores utilizados de acuerdo con el invento se trata de alcoholatos o fenolatos de zirconio y de zirconilo, que contienen zirconio tetravalente, y de los correspondientes compuestos de zirconio, en los cuales los átomos de oxígeno unidos con el átomo de zirconio están reemplazados total o parcialmente por átomos de azufre. Estos compuestos de zirconio se derivan por lo tanto, por ejemplo, de alcoholes o ticalcoholes alifáticos primarios, secundarios o terciarios, con hasta 5 átomos de carbono, los cuales en los radicales hidrocarbonados alifáticos pueden contener además

30
24.3.70.

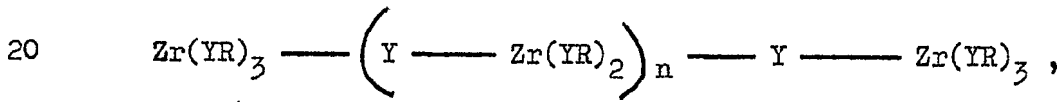


también puentes de oxígeno o de azufre. También son apropiados compuestos de zirconio que se derivan de alcoholes cicloalifáticos o de alcoholes arilalcohólicos, habiéndose de incluir también de nuevo los tioalcoholes análogos.

5 Además, se pueden emplear, en calidad de catalizadores, también los compuestos de zirconio de acuerdo con el invento que se derivan de fenoles o tiofenoles que contienen eventualmente grupos alcohol en el anillo aromático, o de varios compuestos diferentes que contienen grupos hi

10 droxilo, por ejemplo compuestos alifáticos y aromáticos. Finalmente, se pueden emplear, en calidad de catalizadores de acuerdo con el invento, también los correspondientes productos de condensación de los compuestos de zirconio ya enumerados, tal como resultan por salida de alcohol o tioalcohol o de fenol o tiofenol. Preferiblemente,

15 se utilizan los productos de condensación que tienen la fórmula general



en la que Y y R tienen los significados ya indicados, y en que n puede ser un número entre 0,2 y 10.

25 En particular son apropiadas, entre otras, las siguientes sustancias:

Tetra-n-propilato de zirconio, tetraisobutilato de zirconio, tetraciclopentilato de zirconio, tetraetilglicolato de zirconio, tetra-n-tiopropilato de zirconio, tetrafenolato de zirconio, tetratiofenolato de zirconio, dietilato de zirconio, ditiopropilato de zir-

30
24.3.70.



conilo. Condición previa para los catalizadores utilizados de acuerdo con el invento es que sean solubles en la mezcla de reacción. La utilización de acetilacetato de zirconio o, de modo enteramente general, de quelatos de zirconio no cae dentro del objeto de este invento.

Cantidades de los catalizadores utilizados, apropiadas para la catálisis según el invento, son de 0,01 hasta de 5,0% en peso, referido al polirol utilizado en cada caso, preferiblemente de 0,1 hasta 2,0% en peso.

Otra ventaja más de los catalizadores utilizados según el invento consiste en que la poliadición transcurre de modo total, con lo cual se obtienen poliuretanos que se caracterizan por sobresalientes propiedades mecánicas y eléctricas. La estructuración de las propiedades mecánicas se hace resaltar, entre otras cosas, especialmente en la producción de poliuretanos reforzados con fibras de vidrio, por ejemplo por utilización del procedimiento de enrollamiento, y en la utilización de poliuretanos en calidad de aglutinantes para corindón de pórfiro, en el caso de la producción de superficies resistentes al desgaste en la construcción de carreteras. En el último caso es también de gran importancia el rápido endurecimiento a fondo.

Si el procedimiento de acuerdo con el invento se utiliza en el procedimiento de colada, se muestra, además de ello, que la evacuación del calor de reacción transcurre de modo muy favorable incluso en el caso de cuerpos moldeados de paredes gruesas. Se llega a materiales que están exentos de vetas o estrias y son homogéneos. También esto contribuye a la formación de buenas propiedades

30
24.3.70.



mecánicas, tales como elevada resistencia a la rotura y al desgarramiento. Se han de hacer resaltar especialmente el buen módulo de elasticidad y la elevada resistencia al impacto.

5 En lo que se refiere al efecto de deshidratación favorable, ya citado, de los compuestos de zirconio sobre las sustancias de partida, preferiblemente sobre los polioles, se ha de resaltar además que, a diferencia de otros agentes de deshidratación, tales como por ejemplo zeolita, se debe emplear menos cantidad de los compuestos de zirconio para alcanzar el mismo efecto. Además, la mezcla de reacción no está cargada prácticamente por polvo de material sólido indeseable por muchas razones. Una separación de retorno del agua a elevadas temperaturas está excluida, igual que con la zeolita.

15 En la fabricación de estructuras planas, por ejemplo de láminas o de películas, de acuerdo con el nuevo procedimiento, resulta además otro efecto ventajoso más. Tales cuerpos planos a base de poliuretano tienen generalmente, en efecto, la mayor parte de las veces una superficie irregular y que contiene ampollas o burbujas. Esto no ha de ser atribuido siempre solo a contenidos de humedad de los productos de partida para el poliuretano, sino que tiene su causa en muchos casos también en el contenido de agua del aire circundante o ambiente. El agua reacciona con grupos isocianato en las capas superficiales de la mezcla de reacción, y tal reacción perturbadora conduce, según es conocido, al desprendimiento de CO₂ y a la formación de burbujas. En el procedimiento de acuerdo con el invento, la presencia de los compuestos de zirconio con

20
25
30
24.3.70.



duce a una aceleración de la reacción entre isocianato y compuesto polihidroxiílico y eventualmente agente de reticulación, tal que no puede entrar en concurrencia la humedad del aire. Desaparece la formación de burbujas, toda vez que los compuestos de zirconio eliminan incluso los últimos vestigios de agua en las masas de reacción. Las láminas y películas tienen sorprendentemente una superficie lisa y uniforme. Además, hay que hacer observar que ha desaparecido la pegajosidad de la superficie después de muy corto tiempo.

En lo que se refiere a la preparación de masas de colada de poliuretano, se puede hacer referencia a los siguientes libros.

1. Saunders-Frisch "Polyurethanes : Chemistry and Technology", partes I y II, Interscience Publishers, 1962 y 1964.

2. Vieweg-Höchtlen "Kunststoffhandbuch", volumen VII, Hanser-Verlag 1.966.

Ejemplo 1

En los ensayos se utilizó, en calidad de polioliol, un producto líquido a base de glucosa-óxido de propileno, tal como se puede preparar por catálisis con ácido, de acuerdo con el Ejemplo 2 de la memoria de patente británica número 1.016.589. El mismo tenía un índice de hidroxilo de 269 y contenía aproximadamente 0,2% en peso de agua. 181,5 g de este producto líquido y homogéneo fueron introducidos en un recipiente susceptible de ser cerrado, fueron mezclados con 4,5 g de tetra-n-propilato de zirconio para la fijación del agua, y fueron dejados reposar durante la noche. Al día siguiente se añadieron al re

30
24.3.70.

379429



5 cipiente, bajo intensa agitación, 118,6 g de una mezcla de poliisocianatos exenta de disolventes y líquida, que contenía difenilmetán-4,4'-diisocianato con un contenido efectivo de 92% en moles, en calidad de componente principal. Se inició inmediatamente la poliadición con desprendimiento de calor. La mezcla fue colada inmediatamente en moldes para barras de ensayo con las dimensiones 10 x 15 x 120 mm. La masa estaba solidificada después de 12 minutos después de la adición del isocianato a la mezcla.

10 Las barras fueron retiradas 60 minutos después de la colada y fueron calentados durante 3 horas a 110°C en una estufa de secado.

La resina de colada de poliuretano preparada de este modo está enteramente exenta de burbujas. Al día

15 siguiente se llevaron a cabo el ensayo de flexión de acuerdo con la norma DIN 53.452 y el ensayo de flexión con impacto de acuerdo con la norma DIN 53.453. Resultaron los siguientes valores (promedio de 5 mediciones individuales): Resistencia a la flexión 900 kg/cm²;

20 módulo de elasticidad (a partir del ensayo de flexión basándose en la ley de Hook): 26.500 kg/cm²; resistencia al impacto: 20,8 kp cm/cm².

Ensayo comparativo:

En una segunda carga se empleó, en calidad

25 de catalizador, dilaurato de dibutilestano en lugar de tetra-n-propilato de zirconio. Además, el poliol fue deshidratado en este caso mediante zeolita.

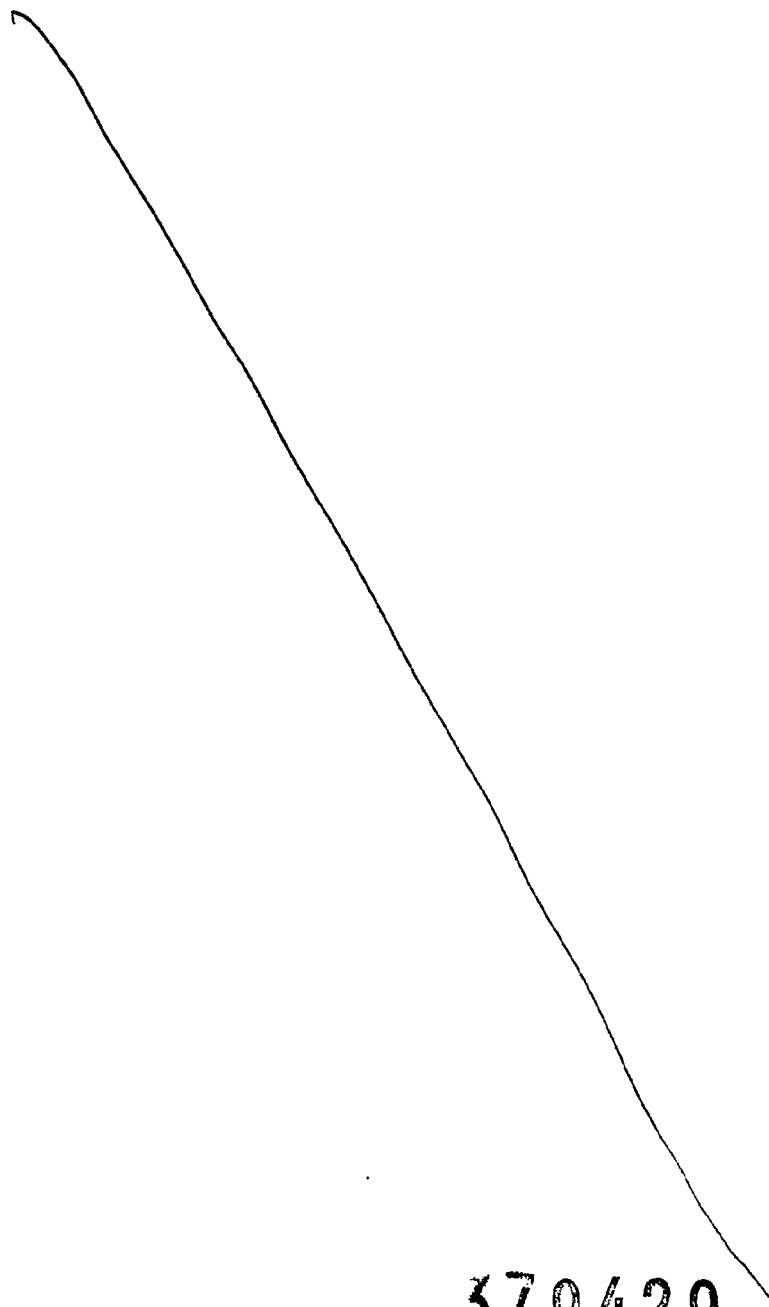
En particular, se procedió del siguiente modo. 240 g del poliol arriba citado fueron mezclados en un recipiente agitador de medio litro con 24 g de una disper

30
24.3.70.

6 MAY 1970

otros catalizadores en otras cantidades. El último ensayo se llevó a cabo sin utilización de un catalizador.

5 En la tabla están reunidos los tiempos y temperaturas de gelificación en función de la correspondiente cantidad de catalizador. A partir de estos valores se desprende que los compuestos de zirconio de acuerdo con el invento aceleran la poliadición.



24.3.70.

379429

24.3.70.

Tabla

Ejem- plo	Catalizador		Cantidad, referida al poliol, % en peso	Tiempo de geli- ficación. Minutos	Temperatura de gelificación, °C.
	Tipo				
2	n-propilato de zirconio		0,35	10	87
3	"		0,14	28	70
4	"		0,08	60	44
5	n-butilato de zirconio		0,35	16	66
6	"		0,14	61	41
7	isobutilato de zirconio		0,35	60	-
8	sin catalizador		-	137	30

8 MAY 1970



379429



8 MAY

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 10 de Mayo de 1.969, bajo el número P 19.23.934.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

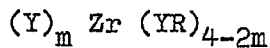
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Procedimiento para la preparación de poliuretanos no espumados por reacción de poliisocianatos con polioles de acuerdo con el procedimiento de poliadiación, en presencia de catalizadores, caracterizado porque, en calidad de catalizadores y/o agentes fijadores de agua, se emplean compuestos de zirconio orgánicos, solubles en la mezcla de reacción, eventualmente condensados de modo total o parcial por salida intramolecular o intermolecular de alcohol o tioalcohol o de fenol o tiofenol, de la fórmula general

15



en la que Y significa oxígeno o azufre, m significa 1 o 0, preferiblemente 0, y R representa en cada caso un mis-

21
24.3.70.

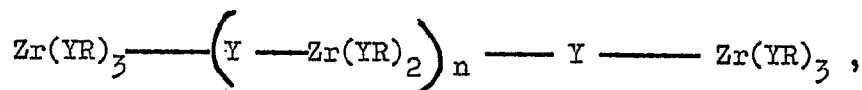
8 MAY 1970

5 mo radical o varios radicales diferentes del grupo de radicales cicloalcoholo, arilalcoholo, alcoholarilo, arilo, o preferiblemente radicales alcoholos ramificados o no ramificados con 1 hasta 5 átomos de carbono, eventualmente con un átomo de oxígeno o de azufre entre 2 átomos de carbono, y porque se emplean polioles que están ampliamente exentos de agua.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en calidad de polioles, se utilizan poliéterpolioles con una funcionalidad frente a grupos isocianato de 2 hasta 9 e índices de hidroxilo de 30 hasta 600.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en calidad de poliéterpolioles se utilizan productos que son preparados por reacciones, catalizadas con ácidos, de alcoholes polivalentes con óxidos de alcoholeno.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque, en calidad de compuestos de zirconio orgánicos, se utilizan condensados de la fórmula general



24.3.70. 25 en la cual Y y R tienen los significados ya indicados, y en que n puede ser un número entre 0,2 y 10, preferiblemente entre 0,2 y 5.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones



1 hasta 4, caracterizado porque se emplean los catalizadores en cantidades de 0,01 hasta 5,0% en peso, referido al poliol, preferiblemente de 0,1 hasta 3,0% en peso.

5 6.- Procedimiento para la preparación de poliuretanos no espumados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 MAY 1970

P. A.

Alberto de Ezaburu
Per Poder

G.D.S.
24.3.70.

379429