

382072

1^{er} CERTIFICADO DE ADICION

SEK.	CA
Clas. 6.08	
SUB.	

BN 38 A₁

382072



Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 364.880, presentada el 17 de marzo de 1969, por: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PREPOLIMERO DE POLIURETANO.

Solicitante: NAPHTACHIMIE, entidad francesa, residente en:
203, rue Du Fg. St.-Honoré, 75 PARIS 8ème,
Francia.

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento en la preparación de prepolímeros de poliuretano muy estables al almacenamiento, que comprenden agrupamientos isocianatos terminales. La invención se refiere igualmente a estos prepolímeros de poliuretano muy estables

5.

382072

23 JUL



al almacenamiento.

5. En la patente principal, la solicitante describe prepolímeros de poliuretano estables al almacenamiento, que comprenden agrupamientos isocianatos terminales y pocos agrupamientos funcionales indeseables del tipo urea ó alofanato. Estos prepolímeros se preparan a partir de compuestos polihidroxilados que se deshidratan y a los cuales se añaden pequeñas cantidades de tricloruro de aluminio y/o tetracloruro de titanio; se introduce a continuación en los compuestos polihidroxilados así tratados polisocianatos orgánicos en cantidades tales que el prepolímero resultante contenga agrupamientos isocianatos terminales.

10. Los prepolímeros así preparados presentan la particularidad de estar pigmentados, lo que permite visualizar fácilmente la evolución de las mezclas realizadas a partir de estos prepolímeros. Sin embargo para ciertas aplicaciones de los prepolímeros, principalmente en la fabricación de barnices, una pigmentación incluso ligera puede ser indeseable y, en estos casos, es deseable utilizar productos tan transparentes como sea posible.

15. La solicitante ha encontrado ahora prepolímeros de poliuretano de transparencia acrecentada, estables al almacenamiento y que comprenden agrupamientos isocianatos terminales y un pequeño grado de funciones del tipo urea ó alofanato.

20. Los prepolímeros según el presente perfeccionamiento se preparan a partir de compuestos polihidroxilados que se deshidratan y en los cuales se in-

30.



382072

5. producen, en lugar de tricloruro de aluminio y/o tetracloruro de titanio, pequeñas cantidades de halogenuros de silicio y/o de boro, tales como el tetracloruro de silicio ó el tricloruro de boro, a continuación se prosigue la preparación por adición de poliisocianatos orgánicos en cantidades superiores a la cantidad estequiométrica.
10. Se utiliza, en la invención, compuestos polihidroxilados de los tipos corrientemente utilizados en la preparación de poliuretanos y principalmente polioles tales como los glicoles, el glicerol, el trimetilolpropano, el pentaeritritol, el sorbitol ó polieteres-polioles obtenidos por condensación de óxidos de alquenos sobre polioles.
15. Se deshidratan los compuestos polihidroxi-lados por un método físico, frecuentemente por simple destilación bajo vacío, de forma que su contenido en agua residual sea inferior a 2000 partes por millón en peso y de preferencia inferior a 500 partes por millón en peso.
20. En los compuestos polihidroxilados deshidratados, se valora el contenido en agua residual, de preferencia por el método de Karl Fischer, y a continuación se introduce una cantidad de halogenuros de silicio y/o de boro calculada según la cantidad de agua valorada.
25. La solicitante ha comprobado que bastaba, con el fin de obtener un efecto de estabilización prolongado, utilizar cantidades de halogenuros de silicio y/o de boro generalmente comprendidos entre 5 y 50 % de la cantidad estequiométrica teórica, lo que corresponde a cantidades de
- 30.



382072

halogenuros de silicio y/o de boro comprendidas entre 100 y 5000 partes por millón en peso con relación a los compuestos polihidroxilados.

5. Se introducen los halogenuros de silicio y/o de boro en los compuestos polihidroxilados, de preferencia bajo agitación, a la temperatura ambiente ó a una temperatura un poco más elevada, según la fluidez de los compuestos polihidroxilados utilizados.

10. Es posible añadir los poliisocianatos orgánicos inmediatamente después de la introducción de los compuestos halogenados. Se efectúa esta operación de preferencia bajo agitación y a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, y se prosigue la puesta en contacto en estas condiciones hasta reacción completa de las funciones hidroxilos, lo que puede durar algunas horas.

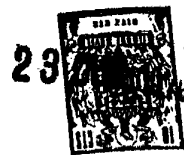
15. Se puede utilizar en la invención todos los tipos de poliisocianatos corrientemente utilizados en la fabricación de los poliuretanos y principalmente de los poliisocianatos alifáticos tales como el hexametileno diisocianato y difenilmetanodiisocianato.

20. Los prepolímeros según la invención son muy notables. Pueden conservarse al abrigo del aire durante varios meses e incluso más sin alteración de sus propiedades. Pueden utilizarse en la fabricación de pinturas, enlucidos, elastómeros masticos a base de poliuretanos y muy ventajosamente en la fabricación de barnices merced a su transparencia acrecentada.

EJEMPLO 1.

25. Se utilizará un polieter-diol, de un peso

382072



- molecular de aproximadamente 2000, obtenido por condensación de óxido de propileno sobre glicol. Se deshidrata este poliéter-diol por calentamiento bajo vacío durante 2 horas a aproximadamente 110°C, bajo una presión absoluta de 20 mm de Hg. Tras refrigeración del poliéter-diol, se determina su contenido en agua por el método de Karl Fischer; se encuentra un contenido en agua de 100 ppm. Bajo viva agitación, se introducen rápidamente en el poliéter-diol deshidratado 200 ppm de SiCl_4 , en forma de una solución molar en CCl_4 ; esta cantidad de SiCl_4 no corresponde más que al 42,5 % de la cantidad estequiométrica necesaria para consumir las 100 ppm de agua residual valoradas.

- 15 minutos más tarde, se introducen en 1000 partes del poliéter-diol así tratado 174 partes de toluen diisocianato, es decir dos veces la cantidad estequiométrica. Se calienta la mezcla que se mantiene 3 horas a 70°C bajo buena agitación. Tras refrigeración, se encuentra un grado de isocianato libre de 4,13 %.
20. En el transcurso del almacenamiento, este grado de isocianato libre baja progresivamente para estabilizarse a 3,50 %, grado muy próximo al valor teórico.

- El prepolímero así preparado se conserva muy bien al almacenamiento. No está pigmentado y por este hecho conviene particularmente para la preparación de barnices.

EJEMPLO 2.

- Se utiliza un poliéter-triol de un peso molecular de aproximadamente 3000, preparado por condensación de óxido de propileno sobre glicerina. Se deshidra-



- ta este polieter-triol por calentamiento bajo vacío a 120°C, la presión residual era de 20 mm de Hg. Tras refrigeración, se determina el contenido en agua residual del polieter-triol por el método de Karl Fischer. Se encuentra un contenido de 90 ppm de agua. Bajo viva agitación, se introducen rápidamente en el polieter-triol 150 ppm de BCl_3 , en forma de una solución molar en esencia. Esta cantidad de BCl_3 no corresponde más que al 46 % de la cantidad estequiométrica necesaria para consumir las 90 ppm de agua residual valorada.
- 5.
- 10.

- 15 minutos más tarde, se introducen en 1000 partes del polieter-triol así tratado 174 partes de toluen diisocianato, es decir dos veces la cantidad estequiométrica. Se calienta la mezcla que se mantiene 3 horas a 70°C bajo buena agitación. Tras refrigeración, se encuentra un grado de isocianato libre de 3,5 %, valor que permanece constante en el transcurso del almacenamiento del prepolímero.
- 15.

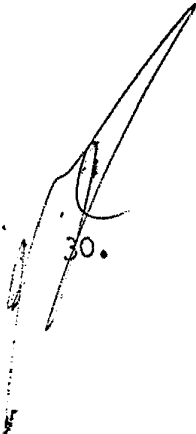
EJEMPLO 3.

20. Se utiliza el mismo polieter-triol que en el ejemplo precedente. Tras deshidratación por calentamiento bajo vacío, se valora el contenido en agua residual, que es de 50 ppm. Se introducen en el polieter-triol deshidratado 100 ppm de SbCl_5 en solución molar en esencia. Tras introducción de 174 partes de toluen diisocianato en 1000 partes del polieter-triol así tratado se calienta 3 horas a 70°C, se valora un contenido en isocianato libre de 3,90 %. Tras 5 días, este contenido es de 3,45 %. Este contenido en isocianato libre disminuye regularmente en el transcurso del almacenamiento, al-
- 25.
- 30.



ganando 3,25 % tras 13 días y 3,15 % tras 17 días.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una
10. solicitud de patente presentada en Francia con fecha 25 de julio de 1969, P.V. Nº 69 25 422, acogiéndose 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 solicita 1^{er} Certificado de Adición, sobre: Mejoras introducidas en el
15. objeto de la patente principal nº 364.880, presentada el 17 de marzo de 1969, por: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PREPOLIMERO DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 364.880, presentada el 17 de marzo de 1969, por: Procedimiento para la preparación de un prepolímero de poliuretano, que comprende agrupamientos isocianatos terminales por reacción, a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, de un poliisocianato orgánico y de un compuesto polihidroxilado previamente deshidratado, y a continuación adición de una cantidad de halogenuros metálicos hidrosolubles comprendida entre 100
25. y 5000 partes por millón en peso, caracterizadas porque dichos halogenuros metálicos hidrosolubles son halogenu-
- 30.
- 

382072



ros de silicio y/o de boro,

23 JUL 1970

5. 2.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque los compuestos polihidroxilados se deshidratan por un método físico tal como una destilación bajo vacío, de forma que su contenido en agua residual sea inferior a 500 partes por millón en peso.

10. 3.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se introducen 100 a 5000 partes por millón en peso de halogenuros de silicio y/o de boro en los compuestos polihidroxilados deshidratados.

15. 4.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 364.880, presentada el 17 de marzo de 1969, por: Procedimiento para la preparación de un prepómero de poliuretano; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid, 23 JUL 1970

NAPTACHIMIE.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

Por: Firmado: F. Hernández Ruiz