

404893

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Du.24092 - SPAIN.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

14



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIURETANOS

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Int. Cl.²: C08G

Esta invención se relaciona con la fabricación de poliuretanos y, más particularmente, con catalizadores que son especialmente útiles en la fabricación de poliuretanos a partir de poliisocianatos alifáticos.

5. Los poliuretanos se obtienen mediante la reac-



- ción de compuestos polihidroxil orgánicos con poliisocianatos orgánicos, siendo ya conocida la catálisis de la reacción mediante el empleo de diversas clases de compuestos, por ejemplo, sales de metales pesados de ácidos grasos, aminas terciarias, dialcanoatos de dialquil-estaño y ciertos complejos de metales de transición.
- 5.

- Los poliisocianatos en los cuales los grupos isocianato están unidos a un núcleo aromático, son mucho más reactivos hacia los compuestos que contienen grupos hidroxilo que los poliisocianatos alifáticos. En muchos casos, cuando se emplea un poliisocianato aromático en la preparación de poliuretanos, no es necesario el catalizador. Cuando se desea incrementar la velocidad de reacción, es suficiente frecuentemente la catálisis suave proporcionada por una amina terciaria.
- 10.
- 15.

- Los poliisocianatos alifáticos, por otra parte, reaccionan de una forma comparativamente lenta con los compuestos polihidroxil y normalmente es necesario un catalizador para promover la reacción formadora del uretano. Estos isocianatos son particularmente útiles en la preparación de poliuretanos que son resistentes a la decoloración tras su exposición a la luz, una propiedad que es importante para ciertas aplicaciones, tales como revestimientos superficiales. Después de la aplicación de una composición de revestimiento superficial de poliuretano a un sustrato, es conveniente que el revestimiento sea curado y llegue a estar libre de pegajosidad tan pronto como sea posible, ya que de otro modo las partículas de polvo procedentes de la atmósfera se adherirán al revestimiento parcialmente curado y
- 20.
- 25.
- 30.

404893

- 3 -

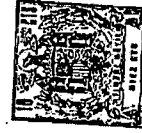


harán difícil o imposible la obtención de un acabado liso y libre de manchas.

- De los catalizadores mencionados anteriormente, son satisfactorios los complejos de metales de transición, por ejemplo, los acetilacetonatos de manganeso y hierro, ya que incrementan la velocidad de reacción de los poliisocianatos alifáticos con compuestos polihidroxi en el grado deseado, pero sufren el inconveniente de que son compuestos coloreados y por lo tanto no pueden ser empleados en la preparación de revestimientos superficiales no pigmentados u otros poliuretanos incoloros. Los tipos restantes de catalizadores no son lo suficientemente activos para proporcionar la velocidad de curado necesaria para las composiciones de revestimiento superficial, si bien se han utilizado en ausencia de catalizadores superiores.

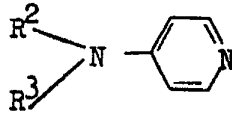
- Se ha encontrado ahora que un catalizador satisfactorio para utilizarse en la preparación de poliuretanos basados en poliisocianatos alifáticos, consiste en una mezcla de un dialcanoato de dialquil-estaño y una 4-N,N-dialquilaminopiridina. Así, y de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un poliuretano mediante la reacción entre un poliisocianato orgánico y un compuesto polihidroxi orgánico, en cuyo proceso se emplea como catalizador una mezcla de un dialcanoato de dialquil-estaño y una 4-N,N-dialquilaminopiridina.

- Los dialcanoatos de dialquil-estaño que pueden ser empleados en la invención tienen la fórmula general $R_2Sn(COOR^1)_2$ en la que R y R^1 representan, independen-



5. dientemente, un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Es preferible que R sea un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y que R¹ sea un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos de dichos dialcanoatos de dialquil-estaño, pueden mencionarse el diacetato de dibutil-estaño y el dilaurato de dibutil-estaño, siendo este último el compuesto preferido.

10. Las 4-N,N-dialquilaminopiridinas que son útiles en este proceso, tienen la fórmula:



15. en la que R² y R³ representan, independientemente, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o un grupo aralquilo, o R² y R³ forman, conjuntamente, un anillo heterocíclico, saturado, de 5 ó 6 miembros, incluyendo el átomo de nitrógeno y que puede incluir otro heteroátomo.

20. Como ejemplos de los grupos alquilo representados por R² y R³, se mencionan los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y los grupos butilo isoméricos. Los grupos aralifáticos representados por R² y R³ incluyen bencilo y β-feniletilo. Los compuestos de la fórmula anterior en la cual R² y R³ forman conjuntamente un anillo heterocíclico saturado incluyendo al átomo de nitrógeno, incluyen 4-pirrolidinopiridina y 4-piperidinopiridina y los compuestos en los cuales el anillo de 5 ó 6 miembros incluye otro heteroátomo son, por ejemplo, 4-piperazinopiridina y 4-morfolinopiridina. Las aminas
- 25.

404893

- 5 -



terciarias particularmente útiles son 4-pirrolidinopiridina, 4-N,N-dietilaminopiridina y 4-N,N-dimetilaminopiridina, siendo este último el compuesto preferido.

5. La mezcla catalítica contendrá generalmente de 80 a 33 % en peso del dialcanoato de dialquilestaño, si bien pueden emplearse cantidades fuera de estos límites. Es preferible el empleo de 75 a 50 % en peso de dialcanoato de dialquilestaño.

10. La cantidad de catalizador empleada puede ser de 0,01 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 2,5 % en peso, basado en el peso total de poliisocianato y componentes reactivos con isocianato empleados en la preparación del poliuretano.

15. Como ejemplos de los poliisocianatos alifáticos que pueden ser usados en la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la presente invención, se mencionan: hexametilendiisocianato, 2,2,4-trimetil y 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianatos, los metilciclohexilendiisocianatos, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y particularmente el 3-isocianatometil-3-5,5-trimetilciclohexil-
20. isocianato (conocido también como diisocianato de isoforona) cuya velocidad de reacción con los compuestos polihidroxi es muy lenta y por lo tanto se obtienen unos beneficios considerables mediante el empleo de la mezcla catalítica anteriormente definida. Podrá comprenderse que la mezcla catalítica puede emplearse también para catalizar la reacción de diisocianatos aromáticos con compuestos polihidroxi, si bien su actividad es más elevada que la normalmente necesaria para los diisocianatos aromáticos que son convencionalmente empleados en la fabri-
- 25.
- 30.

404893

- 6 -



cación de poliuretanos, por ejemplo, tolileno-2,4- y -2,6-diisocianatos y difenilmetano-4,4'-diisocianato.

- Los compuestos polihidroxi que pueden ser empleados en el presente procedimiento son aquellos que se utilizan convencionalmente en la preparación de poliuretanos, en especial poliésteres, poliésteramidas y poliéteres, terminados en hidroxilo, y alcoholes polihídricos simples de bajo peso molecular. Los poliésteres y poliésteramidas, terminados en hidroxilo, se preparan mediante métodos conocidos a partir de ácidos dicarboxílicos, glicoles y, si es necesario, menores proporciones de diaminas o aminoalcoholes. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, los ácidos succínico, glutárico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico y tereftálico y mezclas de éstos. Los glicoles adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, dietilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, decametilenglicol y 2,2-dimetiltrimetilenglicol. Las diaminas o aminoalcoholes, adecuados, incluyen, por ejemplo, hexametilendiamina, etilendiamina, monoetanolamina, fenilendiaminas y tolilendiaminas. Pueden utilizarse también pequeñas proporciones de alcoholes polihídricos, por ejemplo, glicerol o trimetilolpropano, en el caso de que se deseen obtener poliésteres o poliésteramidas ramificados. Los poliésteres y poliésteramidas deberán tener preferiblemente un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y un peso molecular comprendido entre 800 y 5000, con preferencia entre 1000 y 2700. Pueden emplearse mezclas de poliésteres y poliésterami-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

404893

- 7 -



das.

- Como ejemplos de poliésteres terminados en hidroxilo, que pueden ser usados, se mencionan los polímeros y copolímeros de óxidos cíclicos, por ejemplo,
5. óxidos de 1,2-alquilenos, tales como óxido de etileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, oxidociclobutano y oxidociclobutanos sustituidos y tetrahydrofurano. Pueden mencionarse también los poliésteres obtenidos mediante la polimerización de un óxido de alquilenos en presencia de un catalizador básico y agua, un glicol o una monoamina primaria. Pueden usarse mezclas de poliésteres.
- 10.

- Como ejemplos de alcoholes polihídricos simples de bajo peso molecular, se mencionan etilenglicol,
15. 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, los hexanotrioles y sorbitol. También pueden usarse los productos de condensación de estos alcoholes polihídricos con óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno o ambos, de forma que el peso molecular del producto no sea superior a 500 aproximadamente.
- 20.

- Sorprendentemente, se ha encontrado que el empleo de mezclas de aminas terciarias distintas a las 4-N,N-dialquilaminopiridinas junto con los dialcanoatos de dialquil estaño, no exhiben ningún efecto catalítico
25. realzado sobre la velocidad de la reacción isocianato/hidroxilo, teniendo simplemente los componentes de la mezcla catalítica el efecto que se esperaría de su empleo por separado y estando ausente el sinergismo mostrado por las mezclas catalíticas de la presente invención.
- 30.



Los poliuretanos obtenidos de acuerdo con la invención, que se derivan de poliisocianatos alifáticos, son valiosos para la preparación de lacas, pinturas y en las aplicaciones de suelos incosútiles, en donde es importante el no amarilleamiento tras la exposición a la luz.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se indican en peso.

10. EJEMPLO 1

Se mezclan a 25°C, cantidades equivalentes de diisocianato de isoforona y un poliéster (obtenido como más abajo se describe). Se añade, en una cantidad suficiente para revestir la concentración de sólidos al 80 %, una mezcla disolvente que comprende 1 parte de ciclohexano, 2 partes de acetato de butilo, 2 partes de metil-etilcetona y 3 partes de acetato de 2-etoxietilo. A continuación, se añade, en porciones, a la solución, diversos catalizadores, cada uno de ellos a una concentración del 0,5 % basado en el contenido en sólidos. Después de que cada solución ha sido agitada vigorosamente, se deja reposar y se registran los tiempos en los cuales gelifican cada una de ellas.

Los catalizadores empleados, los pesos de cada componente y los tiempos de gelación se resumen en la siguiente Tabla I.

404893

- 9 -



TABLA 1

COMPONENTE	Preparación No.						
	1	2	3	4	5	6	7
Diisocianato de isoforona (g)	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Poliéster (g)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Disolventes mezclados (g)	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
Dilaurato de dibutil-estaño (mg)	40,0	26,0	-	26,0	26,0	26,0	26,0
4-N,N-dimetilaminopiridina (mg)	-	13,0	48,0	-	-	-	-
1,4-diazabicyclo-(2,2,2) octano (mg)	-	-	-	13,0	-	-	-
N,N-dimetilbencilamina (mg)	-	-	-	-	13,0	-	-
Trietilamina (mg)	-	-	-	-	-	13,0	-
(β -Dietilamino)etanol (mg)	-	-	-	-	-	-	13,0
Tiempo para gelificar (minutos)	220	21	1200	180	>205	202	>210

- El poliéster usado en este ejemplo se obtiene por esterificación de una mezcla de anhídrido ftálico (1 mol) y ácido adípico (5 moles) con hexanotriol (9,55 moles) a 190 - 200°C bajo presión atmosférica, hasta que el índice de acidez del producto cae por debajo de 3 mg KOH/g; el contenido en hidroxilo es de 6,5 - 7,0 %.

EJEMPLO 2

- Se preparan mezclas de diisocianato de isoforona (2,2 partes), el poliéster usado en el ejemplo 1 (4 partes) y la mezcla disolvente empleada en el ejemplo 1 (1,55 partes) y se ensayan con respecto al tiempo en el cual alcanzan la gelación cuando se catalizan con



- diacetato de dibutilestano solo y con una mezcla 67/33 de diacetato de dibutilestano/4-N,N-dimetilaminopiridina, siendo en cada caso la concentración de catalizador de 0,5 % con respecto al peso combinado de isocianato y poliéster. Empleando el catalizador único, la preparación gelifica en 135 minutos, mientras que empleando el catalizador mezclado la gelificación se presenta en 15 minutos.

EJEMPLO 3

10. La catálisis de la reacción entre hexametilendiisocianato y 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y el poliéster usado en el ejemplo 1, se muestra en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

Poliéster (solución al 80% en los disolventes mezclados empleados en el ejemplo 1 (g)	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55	5,55
Hexametilendiisocianato (g)	1,7	1,7	1,7	-	-	-
4,4'-diisocianatodici-clohexilmetano (g)	-	-	-	2,6	2,6	2,6
Dilaurato de dibutil-estano (mg)	40	26	26	40	26	26
4-N,N-dimetilamino-piridino (mg)	-	13	-	-	13	-
1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (mg)	-	-	13	-	-	13
Tiempo de gelifica-ción a 25°C (minutos)	8	3	6,5	45	12	45

404893

- 11 -



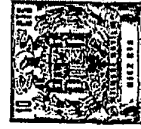
EJEMPLO 4

5. Se prepara, en un disolvente 4/1 de xileno/acetato de 2-etoxietilo, a una concentración del 60 % en sólidos, un prepolímero terminado en isocianato, derivado de diisocianato de isoforona, 1,3-butilenglicol y un glicerol oxipropilado de peso molecular 3000, en la relación de 1:0,2:0,55. El prepolímero se mezcla con N,N,N',N'-tetraquis (2-hidroxipropil) etilendiamina, en la relación NCO:OH de 1:0,75. Se añade un catalizador a una concentración del 2 % basado en el contenido en sólidos de la solución y la composición así obtenida se aplica a placas metálicas a un espesor de película de 0,0254 ml aproximadamente.
- 10.

15. En el caso en el cual el catalizador empleado es una mezcla de dilaurato de dibutilestaño y 4-N,N-dimetilaminopiridina, en una relación de 4:1, la película se cura totalmente después de 3 $\frac{1}{2}$ horas, mientras que cuando se utiliza el dilaurato de dibutilestaño solo, se obtiene solamente el mismo grado de curado después de 7 $\frac{1}{2}$ horas.
- 20.

EJEMPLO 5

25. Se mezclan a 25°C, un poliésteramida terminado predominantemente en hidroxilo (400 partes), acetato de etilo (51 partes) y un catalizador mezclado que comprende 4-N,N-dimetilaminopiridina (0,133 partes) y dilaurato de dibutilestaño (0,255 partes). El contenido en agua de la mezcla es de 0,046 %. Se añade diisocianato de isoforona (64,1 partes) y la mezcla se calienta a 60°C durante 8 horas.
30. Al producto resultante, que posee un contenido



5. en isocianato de 0,85 %, se añade 1,4-butanodiol (4,31 partes). El calentamiento a 60°C se continúa, y el contenido en sólidos de la mezcla se reduce lentamente al 45 % por la adición de acetato de etilo (515 partes) en pequeñas porciones. Después de 3,8 horas se obtiene un producto con una viscosidad de 250 poises a 25°C.

10. Cuando se realiza la misma reacción empleando los componentes individuales del sistema catalítico, los tiempos de reacción (medidos a partir del punto en el cual se añade el butanodiol) que son necesarios para dar productos de aproximadamente la misma viscosidad, son de 84,5 horas cuando se cataliza por 4-N,N-dimetilaminopiridina sola y de 63 horas cuando se cataliza por dilaurato de dibutilestaño solo.

15. La poliésteramida usada en este ejemplo se obtiene calentando conjuntamente un mol de ácido adípico, un mol de etilenglicol, 0,0561 moles de dietilenglicol y 0,0626 moles de monoetanolamina, a 240°C, bajo nitrógeno, hasta que el índice de acidez del producto cae a un valor comprendido entre 2 y 3 mg de KOH/g y la viscosidad está comprendida entre 1200 y 1450 centistokes a 54,5°C.

N O T A

=====

25. 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 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con el nº 33311/71

30.

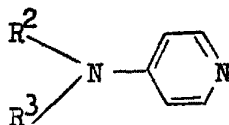
404893

- 13 -



- de 15 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIURETANOS; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la producción de poliuretanos, mediante la reacción entre un poliisocianato orgánico y un compuesto polihidroxiorgánico; caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador consistente en una mezcla de un dialcanoato de dialquilestano y una 4-N,N-dialquilaminopiridina.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dialcanoato de dialquilestano tiene la fórmula general $R_2Sn(COOR')_2$ en la que R y R' representan, independientemente, un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque R es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el dialcanoato de dialquilestano es dilaurato de dibutilestano.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la 4-N,N-dialquilaminopiridina, tiene la fórmula general:

Q/





5. en la que R^2 y R^3 representan, independientemente, un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo aralquilo, o R^2 y R^3 conjuntamente forman un anillo heterocíclico saturado de 5 ó 6 miembros incluyendo el átomo de nitrógeno, y que puede incluir otro heteroátomo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la 4-N,N-dialquilaminopiridina es 4-N,N-dimetilaminopiridina.

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla catalítica contiene de 80 a 33 % en peso del dialcanoato de dialquilestaño.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la mezcla catalítica contiene de 75 a 50 % en peso del dialcanoato de dialquilestaño.

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de catalizador empleado es de 0,01 a 5,0 % en peso, basado en el peso total de poliisocianato y compuesto polihidroxi orgánico empleados para preparar el poliuretano.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la cantidad de catalizador empleado es de 0,05 a 2,5 % en peso, basado en el peso total de poliisocianato y compuesto polihidroxi orgánico empleados para preparar el poliuretano.

30. 11.- Procedimiento para la producción de poliuretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

404893

- 15 -



Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUL. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES
p. p. Elmadot La Gesta Corridora

12/