



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 430.137	12 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
73 33243	17.9.73	FRANCIA
74 23441	5.7.74	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G//C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIURETANOS.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, Avenue Montaigne, Paris 8, Francia

72 INVENTOR (ES)
Jean GOLETTA

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

SC.4318/4428

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIURETANOS.

- - - - -

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en 22, Avenue Montaigne, PARIS 8, Francia.

- - - - -

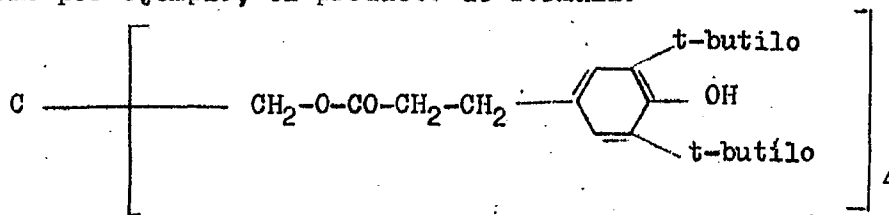
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliuretanos que poseen una mayor estabilidad frente al calor y la oxidación.

Se sabe que es indispensable introducir estabilizadores en las diferentes materias plásticas con el fin

5. de conservar sus propiedades mecánicas, su aspecto, o ambas cosas a la vez, durante su utilización. La naturaleza de estos estabilizadores varía según la naturaleza química de la materia plástica, y según el tipo de agente de envejecimiento o degradación (envejecimiento por el calor, envejecimiento por los UV, protección contra la combustión).

Se ha propuesto, pues, estabilizar los poliuretanos a la acción del calor con la ayuda de polifenoles bloqueados, como por ejemplo, el producto de fórmula:

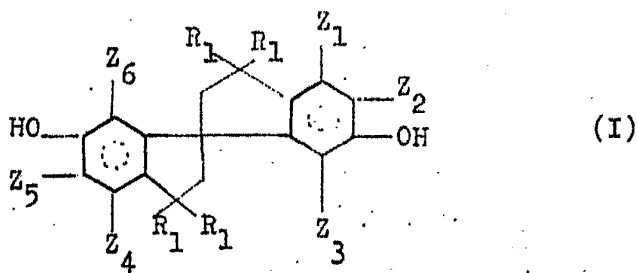
10.



15.

Se ha encontrado ahora, y es lo que constituye el procedimiento de la presente invención, un procedimiento para estabilizar al calor y a la oxidación los poliuretanos, caracterizado por el hecho de que se introduce como estabilizador un compuesto espirobisindánico hidroxilado de fórmula (I)

20.



25.

en que los diversos símbolos representan respectivamente:

30.

- los radicales R₁ idénticos o diferentes: los radicales metilo o etilo,
- los radicales Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅, Z₆, idénticos o

diferentes: un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alquilo, un radical alcoxi, un átomo de halógeno.

5. Los compuestos espirobisindánicos hidroxilados (I) se derivan de la condensación de cetona y de compuestos fenólicos. Estos compuestos (I) se describen en la literatura en los artículos y patentes siguientes:

- J. Chem. Soc. 415 (R.F. CURTIS 1962)
- J. Chem. Soc. 1678 (W. BAKER 1934)
- 10. - Chemical abstracts. 27, 1873 (SUKODS 1933)
- J. Chem. Soc. 1421 (W. BAKER 1939)
- J. Chem. Soc. 195 (W. BAKER 1939)
- Tétrahedon letters 34, 3707 (J. POSPISIL 1968)
- Patente americana nº 3.126.380.

15. Entre los compuestos de fórmula (I) se utilizan preferentemente aquellos cuyos radicales $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6$, tienen la significación siguiente: un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxilo cuya parte alquilo incluye de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de cloro o un átomo de bromo.

20. Los derivados espirobis-1,1'-indánicos, que incluyen al menos dos grupos hidroxilos en cada núcleo bencénico y eventualmente otros grupos hidroxilos suplementarios o grupos alquilo o alcoxilos o también átomos de cloro o de bromo, son particularmente interesantes en el marco de la presente invención. A título ilustrativo se pueden citar entre los compuestos (I):

- 30. - el dihidroxi-6,6'-tetrametil-3,3, 3', 3'espirobis-1,1'-indano.

- el dihidroxi-6,6'-tetraetil-3,3,3',3'-espirobis-1,1'-indano.

- el dihidroxi-6,6'-hexametil-3,3,3',3',5,5'-espirobis-1,1'-indano.

5 - el dihidroxi-6,6'-dimetoxi-5,5'-dietil-3,3'-trimetil-2,3,3'-espirobis-1,1'-indano.

- el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetrametil-3,3,3',3'-espirobis-1,1'-indano

10 - el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetraetil-3,3,3',3'-espirobis-1,1'-indano.

- el tetrahidroxi-5,5',6,6'-dietil-3,3'-trimetil-2,3,3'-espirobis-1,1'-indano.

- el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetraetil-3,3,3',3'-dimetil-2,2'-espirobis-1,1'-indano.

15 - el tetrahidroxi-6,6',7,7'-tetrametil-3,3,3',3'-di-tertobutil-5,5'-espirobis-1,1'-indano.

- el hexahidroxi-5,5',6,6',7,7'-tetrametil-3,3,3',3'-espirobis-1,1'-indano.

20 - el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetrametil-3,3,3',3'-tetrabromo-4,4',7,7'-espirobis-1,1'-indano.

- el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetrametil-3,3,3',3'-tetracloro-4,4',7,7'-espirobis-1,1'-indano.

25 Entre los compuestos que acaban de citarse se mencionará particularmente el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetrametil-3,3,3',3'-espirobis-1,1'-indano que se obtiene con excelentes rendimientos a partir de la pirocatequina y de acetona (R.F. CURTIS J. Chem. Soc. 415 (1962)), el tetrahidroxi-5,5',6,6'-tetrametil-3,3,3',3'-tetrabromo-4,4',7,7'-espirobis-1,1'-indano y su

homólogo clorado, todos ellos descritos en la patente americana nº 3.126.380.

5. Los estabilizadores de fórmula (I) manifiestan su efecto benéfico en relación con cualquier poliuretano, sea cual fuere la aplicación en la que este último entra en juego.

10. Los constituyentes necesarios para la obtención de poliuretanos que pueden estabilizarse al calor con ayuda de los compuestos (I) se escogen en función de la aplicación que se piensa realizar entre todos los poliisocianatos y todos los polioles actualmente conocidos. Se puede utilizar cualquier poliisocianato simple de estructura aromática, alifática o cicloalifática, cuya funcionalidad sea igual ó superior a 2.

15. Entre estos últimos pueden citarse, a título de ejemplo, el hexametileno diisocianato, el butileno diisocianato, el toluileno diisocianato-2,4 ó -2,6, el p-fenileno diisocianato, el ciclohexileno-1,4 diisocianato, el bis-isocianato -4,4' diciclohexilmetano, el bis-isocianato-4,4'-difeniléter, los poliari-

20. lenos, poliisocianatos de funcionalidad superior a 2 y obtenidos a partir de productos de condensación anilina-formaldehído. Por otra parte, pueden utilizarse poliisocianatos modificados obtenidos por acción de un diisocianato en exceso sobre un poliol de bajo peso molecular tales como la glicerina o el trimetilolpropano. También se puede utilizar un prepolímero de poliuretano de grupos isocianatos terminales, preparados

25. previamente haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato sobre un poliol. Por otra parte, se pueden añadir pequeñas cantidades de un monoisocianato.

30. Como polioles puede utilizarse cualquier compuesto de este tipo, cuyo empleo es perfectamente conocido por el especialista en la química de los poliuretanos. Los polioles

pueden ser lineales o ramificados y de funcionalidad igual o superior a 2. Evidentemente, la elección del poliol depende de la aplicación que se piensa realizar; así, para obtener productos elastómeros o espumas flexibles, se utilizan polioles lineales de cadena larga o polioles que tienen solo un grado débil de ramificación, es decir, con cadena relativamente larga entre los grupos hidroxilos que son poco numerosos. Cuando se desean productos moldeados duros o espumas rígidas, se utilizarán polioles muy ramificados de peso molecular relativamente bajo. Como intermedio se obtendrán espumas semi-rígidas o semi-flexibles en función del peso molecular o del grado de ramificación del poliol. También se pueden modificar las propiedades de los productos añadiendo cantidades reducidas de un compuesto hidroxilado monofuncional.

Entre los polioles se citarán los poliéteres polihidroxilados tales como los polialquilenglicoles simples como el dietilenglicol, el dipropilenglicol y los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles y sus copolímeros. Se pueden utilizar de igual modo los poliéteres polihidroxilados obtenidos añadiendo los óxidos de alquileo a compuestos polifuncionales simples que incluyen grupos hidroxilos, aminados y carboxílicos, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, la glicerina, el trimetilolpropano, el hexanotriol-1,2,6, el butanodiol, la sucrosa, la glucosa, el sorbitol, el pentaeritrol, el manitol, el dulcitol, la trietanolamina, la N-metildimetanolamina, los ácidos tártrico, málico y ricinoléico. También se pueden emplear como poliéter polihidroxilado los politioéteres tales como los obtenidos a partir de tioglicol.

Los poliésteres polihidroxilados constituyen una clase de polioles también muy utilizada; se obtienen por reac-

ción de uno o varios poli-ácidos carboxílicos sobre un exceso molar conveniente de uno o varios polioles simples. Entre los poliácidos pueden citarse los ácidos alifáticos, tales como el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido sebácico, los ácidos cicloalifáticos tales como el ácido ciclohexano-dicarboxílico-1,4, los ácidos aromáticos, tales como los ácidos orto-, meta- y paraftálicos. Como ejemplos de polioles se pueden mencionar el etanodiol-1,2, los propanodíoles-1,2 y -1,3, los butanodíoles-1,2, -1,3 y -1,4, el hexanodiol-1,6 y el decanodiol-1,10, la glicerina, el hexanotriol-1,2,6, el trimetilolpropano, el pentaeritrol.

Igualmente pueden emplearse como polioles las poliesteramidas- α, ω -dihidroxisiladas, los poliuretanos- α, ω -dihidroxisilados, los hidrocarburos- α, ω -dihidroxisilados, tales como los polibutadienos o los copolímeros butadieno-isobutileno- α, ω -dihidroxisilados; se puede utilizar el aceite de ricino, eventualmente modificado, y los productos de eterificación de silanoles o de siloxanos con poliéteres o poliésteres-poli-hidroxisilados.

Las proporciones ponderales entre el polirol y el poliisocianato no son críticas. Se escogen según la aplicación que se piensa realizar. Para obtener un polímero, la relación suele estar cerca de 1 y pueden prepararse poliuretanos cuyos grupos terminales pueden ser grupos isocianatos o grupos hidroxilos. Cuando se prepara un prepolímero, la relación entre el número de grupos isocianatos y el número de grupos hidroxilos es superior a 1 y generalmente está comprendido entre 1,05 y 3.

Los estabilizadores se introducen en general en cantidades tal que haya de 0,1 a 10 % y preferentemente de 0,2 a 5%

- de estabilizadores, expresándose estos porcentajes en relación al peso de polímero seco. La introducción del estabilizador puede realizarse al mismo tiempo que los reactivos durante la reacción de uretanización o después de realizada esta reacción. El estabilizador se mezcla en general de forma homogénea con el poliol. Es conveniente emplear soluciones concentradas de estabilizadores en las cetonas (acetona) o en los disolventes polares (dimetilformamida). Posteriormente puede eliminarse si es necesario este disolvente que permite la introducción del estabilizador de forma homogénea.

- Los estabilizadores de fórmula (I) son compatibles con los catalizadores de la reacción de uretanización. Estos últimos son perfectamente conocidos por el entendido en la técnica y se describen, por ejemplo en el tratado de J.H. SAUNDERS y K.C. FRISCH: "Poliurethanes Chemistry and technology part I Chemistry. Entre los catalizadores se pueden citar: las aminas terciarias, los derivados de metales pesados, los ácidos y los cloruros de ácidos. Según la aplicación que se piense realizar puede ser necesario introducir además de los constituyentes principales previamente definidos, diferentes aditivos tales como estabilizadores a la combustión, a los rayos ultravioletas, agentes tensioactivos, agentes porógenos, colorantes, pigmentos y cargas; no existe incompatibilidad entre estos aditivos y los compuestos espirobisindánicos hidroxilados de fórmula (I).

- Los poliuretanos estabilizados según el procedimiento de la invención pueden ser expuestos durante largos periodos, varios centenares de horas, a temperaturas superiores a 100°C sin observar una disminución sensible de sus propiedades mecánicas. Esta propiedad puede explotarse convenientemente en la

fabricación de objetos por revestimiento (guarniciones de automóviles) así como en la preparación de espumas.

El ejemplo que sigue ilustra la invención:

EJEMPLO 1 -

5. Se prepara un prepolímero de poliuretano de grupos isocianatos terminales calentando durante 1 hora a 100°C la mezcla constituida por 1.000 g. de diisocianato-4,4'-difenilmetano y 2.000 g. de un poliéster- α,ω -dihidroxiado (poliadi-pato de hexanodiol-1,6- y de etilenglicol: 66/34; peso molecu-lar: 2.000).

10. Se pone el prepolímero de poliuretano en solución en 3.050 g. de metiletilcetona y se introduce en esta solución otra solución conteniendo 270 g. de butanodiol-1,4, 3.050 g. de dimetilformamida y 3 g. de dilaurato de dibutilestafío. Se obtiene así una solución de poliuretano al 35%, a la que si es necesario se añade un estabilizador a razón del 1% con relación al polímero. A partir de esta solución se preparan películas finas (5/100 de mm), según las técnicas habituales. Estas películas se colocan en estufa ventilada a 120°C y se observa su degradación por medición de la carga a la rotura (valor inicial 475 kg/cm²). En la tabla que sigue se dan los resultados.

15.

20.

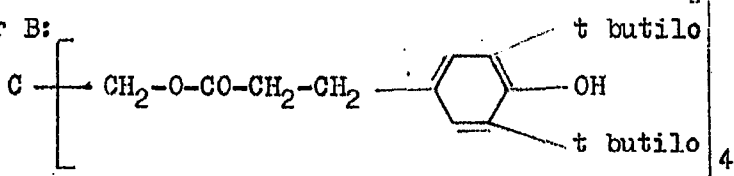
25.

30.

		Variaciones de la carga a la rotura en % del valor inicial para duraciones de exposición de:					
		0 h	32 h	58 h	82 h	108 h	136 h
	sin estabiliza-dor	0	-15	-41		-58	-63,4
	estabilizador A ^x	0	-1,5	-4,5	-5,4	- 6	- 12
	estabilizador B ^{xx}	0	- 6	- 35,3	- 52,4	- 54,4	- 63,4

⊠ Estabilizador A: tetrahidroxi-5,5'-6,6'-tetrametil-3,3,3',3'-
espirobis-1,1'-indano.

⊠⊠ Estabilizador B:



5.

Se observa en esta tabla que las propiedades mecánicas del poliuretano estabilizado según el procedimiento de la invención no sufrieron una disminución sensible después de 100 h de exposición a 100°C.

10.

EJEMPLO 2 -

Se prepara una solución de poliéster-uretano calentándolo durante 2,5 h a 80°C la mezcla constituida por:

- diisocianato-4,4'-difenilmetano. 1.000 g.

- poliéster- α,ω -dihidroxiado 2.000 g.

15.

el poliéster es un poliadipato de hexanodiol-1,6 y de etilenglicol; relación molar entre hexanodiol y etilenglicol: 66/34; peso molecular: 2.000

- butandiol-1,4 270 g.

20.

- dilaurato de dibutilestano 3 g.

- dimetilformamida 6.100 g.

25.

A esta solución de poliéster-uretano, se añade un estabilizador espirobisindánico a razón del 1% en peso con relación al peso del polímero, preparándose películas finas (espesor 5/100 de mm) según las técnicas habituales. Estas películas se colocan en una estufa ventilada a 120°C. Después de 96 h. de calentamiento se mide la variación de la carga a la ruptura, (valor inicial: 525 kg/cm²). Los resultados se dan en la tabla que sigue:

TABLA 2

Naturaleza del estabilizador	Variaciones de la carga a la rotura en % del valor inicial para 96 h. de exposición.
5. Prueba testigo sin estabilizador	- 41,5
tetrahidroxi-5,5',6,6'- tetrametil-3,3,3',3'- espirobis-1,1'-indano	+ 1,6
10. tetrahidroxi-5,5',6,6'- dimetil-3,3'- dietil-3,3'- espirobis-1,1'-indano	+ 4,9
tetrahidroxi-5,5',6,6'- tetrametil-3,3,3',3'- tetrabromo-4,4',7,7'- espirobis-1,1'-indano	+ 2,5
15. dihidroxi-6,6' hexametil-3,3,3',3',5,5' espirobis-1,1'-indano	- 35,1
dihidroxi-6,6' tetrametil-3,3,3',3' espirobis-1,1'-indano	- 37,1
20. dihidroxi-6,6'- tetrametil-3,3,3',3'- dimetoxi-5,5'- espirobis-1,1'-indano	- 36,3
hexahidroxi-5,5'-6,6'-7,7'- tetrametil-3,3,3',3'- espirobis-1,1'-indano	- 25,8
25. <u>EJEMPLO 3</u> - Se prepara un prepolímero de poliéter-uretano, de grupos isocianatos terminales, calentando durante 1 hora a 100°C la mezcla constituida por: - diisocianato-4,4'-difenilmetano 1.035 g. 30. - poliéter- α, ω -dihidroxilado 2.700 g.	

(polipropilenglicol: peso molecular:
1.800)

- trimetilolpropano 20,1 g.

5. El prepolímero de poliuretano se pone en solución en 3.250 g de metiletilcetona, y se pasa esta solución a otra que contiene 150 g. de etilenglicol, 3.250 g. de dimetilformamida y 3,7 g. de dilaurato de dibutilestaño.

10. A la solución de poliéter-uretano se añade un estabilizador espirobisindánico a razón del 1% en peso con relación al peso del polímero, preparándose películas finas (5/100 de mm) según las técnicas habituales. Estas películas se colocan a 120°C en estufa ventilada y se mide después de 96 g de calentamiento la variación del valor de la carga a la rotura (valor inicial 115 kg/cm²). Los resultados se dan en la tabla siguiente:

TABLA 3

Naturaleza del estabilizador	Variaciones de la carga a la rotura en % del valor inicial para 96 h de exposición.
20. Prueba testigo sin estabilizador	- 60,1
tetrahidroxi-5,5',6,6'- tetrametil-3,3,3',3'- espirobis-1,1'-indano	+ 8,3
25. tetrahidroxi-5,5',6,6'- dimetil-3,3'- dietil-3,3'- espirobis-1,1'-indano	- 22,4
tetrahidroxi-5,5',6,6'- tetrametil-3,3,3',3'- tetrabromo-4,4',7,7'- espirobis-1,1'-indano	- 2,7
30. hexahidroxi-5,5',6,6',7,7'- tetrametil-3,3,3',3'- espirobis-1,1'-indano	- 0,5

EJEMPLO 4

Se prepara un prepolímero de poliuretanos de grupos isocianatos terminales calentando durante 1 hora a 100° la mezcla constituida por 100 g. de diisocianato-4,4' difenilmetano, 200 g. de un poliéster- ω , ω ' dihidroxilado (el mismo que el del ejemplo 1 de la solicitud) y por 3,25 g de estabilizante A (descrito en el ejemplo 1).

Se pone a continuación el prepolímero de poliuretano en solución en 300 g de metiletilcetona y se vierte en esta solución otra solución que contiene 27 g. de butanol-1,4, 300 g de dimetilformamida, y 0,3 g de dilaurato de dibutiltaño.

Como en el ejemplo 1, se preparan a partir de esta solución películas delgadas que se colocan en estufa ventilada a 120°C.

A continuación, se efectúa la degradación por medida de la carga a la ruptura (valor inicial: 471 kg/cm²).

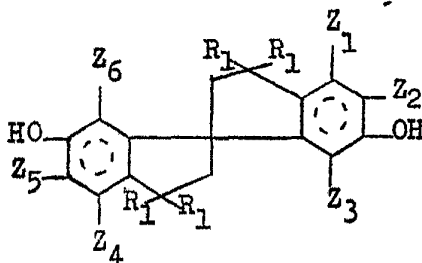
Los resultados figuran en la siguiente Tabla:

Variación de la carga a la ruptura en % del valor inicial para duraciones de exposición de		
0 h.	30 h.	60 h.
0	- 2	- 5,2

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar poliuretanos, que poseen una mayor estabilidad frente al calor y la oxidación, que consiste en hacer reaccionar un poliisocianato de estructura aromática, alifática o cicloalifática o un prepolímero de poliuretano de grupos isocianatos terminales con un poliéster polihidroxiado o un poliéster polihidroxiado en presencia de un catalizador de uretanización, caracterizado porque se introduce con los reactivos que forman el poliuretano o durante la reacción de uretanización o también después de terminada la reacción de uretanización, una proporción de 0,1 a 10% con respecto al peso de polímero seco de un compuesto espiro-bis-indénico hidroxilado de fórmula:



en la que los diversos símbolos representan:

- los radicales R_1 idénticos o diferentes; radicales metilo o etilo.
- los radicales $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6$ idénticos o diferentes un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alquilo, un radical alcoxi, un átomo de halógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

5 terizado porque los radicales $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6$, tienen la siguiente significación: un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alquilo recto o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxi cuya parte alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de cloro o un átomo de bromo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto espirobisindánico incluye al menos dos grupos hidroxilos en cada grupo bencénico.

10 4.- Procedimiento para preparar poliuretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

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

Madrid,

16 JUL 1976
16 III 1973

RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACERO Y MOSET

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

Juan Suarez