

452

Clas. Int. C08G 7/04

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: EURANE EUROPEENNE DU POLYURETHANE S.A.

Domicilio: 9, rue Wéber, PARIS 16^{ème}, Francia.

Enunciado: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN
CATALIZADOR ORGANICO MONOMERCURIAL
LIQUIDO PARA LA PRODUCCION DE POLIURETANOS.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense,
Nº.447.884 del 4 de marzo 1.974.

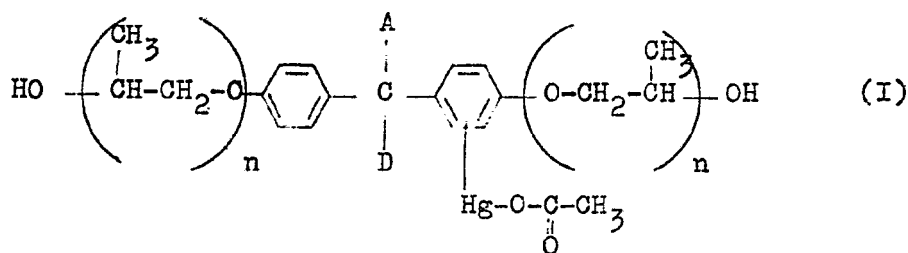
1 El presente invento se refiere a nuevos catalizadores para la formación de uretanos, que son líquidos y pueden formar parte integrante de la cadena polímera.

5 Se han propuesto ya diversos compuestos organometálicos, particularmente compuestos organomercuriales, como catalizadores para la formación de poliuretanos. La patente de los Estados Unidos de América No. 3.419.509 describe la utilización de compuestos polimercuriales, como el dodecenilsuccinato de bis(fenilmercurio) y el decenilsuccinato de bis(fenilmercurio). Esta misma patente menciona que el acetato mercurico es inoperante como catalizador para la formación de poliuretanos. La patente de los Estados Unidos de América No. 3.583.945 describe algunos compuestos orgánicos mercuriales que son adecuados igualmente como catalizadores para la formación de poliuretanos. Entre los catalizadores descritos en esta última patente figura el acetato fenilmercúrico. La patente de los Estados Unidos de América No. 3.592.787 describe otros compuestos orgánicos monomercuriales en los cuales las dos valencias de mercurio están unidas por átomos de oxígeno de radicales carboxilo, como sucede en el octoato mercúrico, el estearato mercúrico, el oleato mercúrico y el naftenato mercúrico. La patente inglesa No. 1.263.953 menciona que los ésteres de monofenilmercurio de un semi-éster de ácido maleico son adecuados igualmente como catalizadores para la formación de poliuretanos. Por último, la patente británica No. 1.259.756 describe otros compuestos orgánicos de mercurio que son adecuados como catalizadores para la formación de poliuretanos. Todos los catalizadores anteriormente mencionados son compuestos sólidos que exigen una solvatación antes de su utilización como catalizadores para la formación de uretanos. A menudo

10
15
20
25
30

1 resulta difícil disponer de un disolvente adecuado para el
catalizador que sea igualmente compatible con el poliuretano
de elastómero buscado. Por otro lado, debido a los riesgos
a los cuales se exponen los compuestos orgánicos de mercurio
5 para la ecología y la salud, no es interesante que los com-
puestos de mercurio subsistan en las composiciones de poliure-
tano bajo una forma que permita la eliminación ulterior del
compuesto mercúrico.

El presente invento tiene por objeto un catalizador
10 líquido orgánico monomercúrico para la formación de poliure-
tanos, que responden a la fórmula:

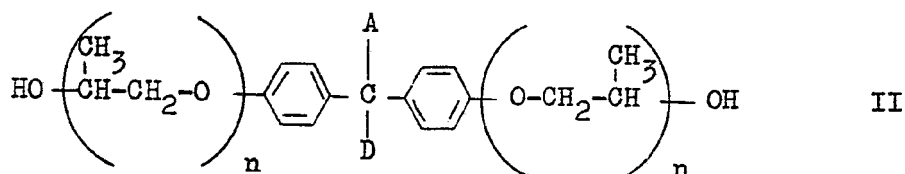


donde A representa el átomo de hidrógeno o el radical metilo,
D representa el átomo de hidrógeno o el radical metilo, etilo
o propilo y n es un número de 0 a 6, entendiéndose que el
20 número total de átomos de carbono presentes en los substitu-
yentes A y D es de 2 o 3 o que A y D representan los dos áto-
mos de hidrógeno. Estos nuevos catalizadores se obtienen por
reacción del 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, homólogos selec-
cionados de este compuesto o de análogos oxipropilénicos con
25 acetato mercúrico en presencia de un poli(1,2-oxipropileno)
glicol.

Los nuevos catalizadores del invento de fórmula I an-
teriormente indicada, se obtienen por reacción del 2,2-bis
(4-hidroxifenil)-propano, denominado corrientemente Bisfenol
30 A, o del bis(4-hidroxifenil)metano, denominado corrientemente

1 Bisfenol F, o bien del 1,1-bis-(4-hidroxifenil)butano o in-
cluso del 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, denominado corrien-
temente Bisfenol B, eventualmente en forma de análogo oxipro-
pilénico de fórmula:

5



10 donde A, D y n tienen los significados dados en la fórmula I
anteriormente citada, con acetato mercúrico en cantidad sen-
siblemente equimolecular en presencia de poli(1,2-oxipropilen)
glicol. Para comodidad, los cuatro bisfenoles anteriormente
mencionados se denominan a continuación colectivamente "bis-
15 fenoles seleccionados". Cuando resulta posible, para comodidad,
cada uno de los compuestos se menciona bajo la designación de
Bisfenol más bien que por su nombre químico formal más largo.
Cuando uno de los "bisfenoles seleccionados" es el compuesto
de fórmula II anteriormente mencionada, n tiene el valor de 0,
20 la fórmula puede escribirse de nuevo con omisión de las expre-
siones entre paréntesis.

Los "bisfenoles seleccionados" son clásicos y pueden
obtenerse de diversas maneras, por ejemplo como se describe
en la patente de los Estados Unidos de América No. 2.468.982.
25 La utilización de "bisfenoles seleccionados" en resinas epoxi-
dicas se describe en tres artículos consecutivos que aparecen
en el Journal of Applied Polymer Chemistry, volumen 7 a partir
de la página 2135 (1963).

Los Bisfenoles A propoxilados se pueden obtener en el
30 comercio con pesos moleculares que pueden alcanzar 900 aproxi-

1 madamente. Estos productos propoxilados, al igual que los
productos propoxilados similares a otros "bisfenoles seleccionados", se obtienen por reacción de óxido de propileno con
5 los radicales hidroxilo del bisfenol en presencia de un catalizador alcalino, como un hidróxido de metal alcalino tal como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, tomado a razón del 0,05 al 0,2% aproximadamente en peso sobre la base del conjunto de los reactivos admitidos. La técnica es clásica y estos compuestos de partida no se describen más. Sin
10 embargo, se puede hacer referencia ventajosamente a la obra titulada Polyurethane: Chemistry and Technology, parte I - Chemistry de J. H. Saunders et K C. Frisch, Eds., Interscience Publishers, New York, New York (1962), páginas 32 a 42. Los modos operatorios, catalizadores y condiciones que son adecuadas para la reacción del óxido de propileno con los compuestos
15 dihidroxilados son igualmente objeto de las descripciones en las patentes de los Estados Unidos de América No. 2.677.700, 2.674.619, 3.036.118, 3.036.130 y 3.758.427. Las resinas de epiclorhidrina descritas en las patentes de los Estados Unidos
20 de América No. 2.602.075 y 3.305.528 se preparan de una manera similar a la descrita para las resinas de los bisfenoles anteriormente mencionados. Se puede hacer referencia a las patentes y obras mencionadas anteriormente.

25 Para comodidad, los "bisfenoles seleccionados" y sus productos de adición con óxido de propileno de fórmula II anteriormente indicados se llaman a continuación colectivamente bisfenoles.

30 El acetato de adición monomercúrico catalítico del invento se prepara por reacción de cantidades equimolares de acetato mercúrico y de un bisfenol como el definido. La reac-

1 ción tiene lugar en presencia de un propilenglicol el cual se
trata del dipropilenglicol, o de un producto de adición pro-
poxilado, a saber un poli(1,2-oxipropilen)glicol, cuyo peso
5 molecular puede ser de 450 aproximadamente. Se ha revelado
necesario tomar una cantidad molar del propilenglicol ante-
riormente mencionado, el cual representa por lo menos la quin-
ta parte de la cantidad molar del bisfenol utilizado para la
preparación del nuevo catalizador del invento. La reacción
se lleva a una temperatura de 60 a 110°C aproximadamente y
10 preferentemente entre 70 y 100°C aproximadamente bajo una
presión reducida, que es preferiblemente de 1 a 50 mm Hg aproxi-
madamente según la naturaleza del poliéter glicólico descrito
más arriba, hasta el término del desprendimiento de ácido acé-
tico. En este momento, se detiene el calentamiento y el nuevo
15 catalizador está listo para su utilización y no es necesario
separar el producto de adición monomercúrico del bisfenol del
propilenglicol utilizado para la preparación del catalizador.
De acuerdo con las técnicas industriales clásicas, puede re-
sultar útil el separar el producto por filtración para asegu-
20 rar la eliminación de los reactivos sólidos que no hubieran
reaccionado u otros residuos eventuales y la obtención de un
producto de mejor aspecto. Conviene notar que tanto el propi-
lenglicol utilizado para la preparación del catalizador como
el catalizador así obtenido pueden reaccionar completamente
25 en la composición que proporciona el poliuretano y formar
parte integrante de éste.

La Firma solicitante ha descubierto sorprendentemente,
en la preparación del catalizador del invento, que la reacción
directa del Bisfenol A o de otro "bisfenol seleccionado" con
30 acetato mercúrico no se produce y por lo tanto no se obtiene

1 en este caso ningún catalizador. Además, no se obtiene ningún
catalizador cuando se hace reaccionar el mismo bisfenol y el
acetato mercúrico en presencia de poliéteres oxietilénicos
libres de radicales hidroxilo, es decir de poliéteres con ra-
5 dicales alquilo terminales, tales como los que se venden bajo
el nombre de Ansul Ethers. Además, no se obtiene producto al-
guno cuando se hace reaccionar acetato mercúrico con propilen-
glicol o poli(1,2-oxipropilen)glicol. En realidad, el acetato
mercúrico oxida el propilenglicol en ácido propiónico que se
10 identifica fácilmente por su olor y el producto de reacción
contiene una cantidad sensible de mercurio metálico libre.
De este modo, resulta muy sorprendente poder preparar el nuevo
catalizador del invento por reacción del acetato mercúrico
con un bisfenol en presencia de una cantidad crítica de un
15 dipropilenglicol o de un producto de adición del óxido de pro-
pileno sobre el dipropilenglicol.

 Los nuevos catalizadores del invento son especialmente
útiles para la preparación de composiciones de uretano en la
medida en que son líquidos y no necesitan por consiguiente
20 solvatación ni de otro medio que trate de permitir la intro-
ducción del catalizador en la composición que proporciona el
uretano y por el hecho de que el catalizador es líquido, no
se observa segregación ni sedimentación alguna con el trans-
curso del tiempo. Además, como se ha mencionado anteriormente,
25 el catalizador que contiene dos radicales hidroxilo, uno en
cada extremo de la cadena, puede reaccionar para formar parte
integrante del poliuretano producido sin que éste adquiera
propiedades molestas, como un grado inaceptable de reticulación,
ramificación u otra particularidad nociva. Además, el catali-
30 zador del invento puede utilizarse en substitución de los agen-

1 tes de alargamiento de cadena utilizados actualmente, para
un mayor incremento de la longitud de la cadena de poliuretano
y un aumento del peso molecular. Por último, debido a que los
nuevos catalizadores del invento reaccionan para formar parte
5 integrante del uretano producido, los mismos no pueden elimi-
narse por agotamiento ulterior en la utilización, lo que evita
el riesgo de contaminación por el mercurio lo cual sería po-
sible recurriendo a un catalizador sólido que no reaccionase
para formar parte integrante del uretano formado.

10 La cantidad de catalizador utilizada para la prepara-
ción de los poliuretanos varia con las necesidades y está
impuesta en la preparación de las diversas composiciones. Por
ejemplo, en la preparación de composiciones de estanqueidad
para caños de barro cocido y composiciones similares que ne-
cesitan un largo periodo de reposo antes de la gelificación, se ha
15 mostrado útil tomar del 0,2 al 2,0% aproximadamente y de pre-
ferencia del 0,5 al 1,0% aproximadamente de catalizador, sobre
la base del poliol utilizado en la composición que proporciona
el poliuretano.

20 Con miras a la uniformidad, los catalizadores se dilu-
yen hasta un contenido en metal del 10% y se toman a razón de
1,5 a 3,0 partes aproximadamente en peso, sobre la base del
poliol orgánico utilizado.

25 Conviene notar que los catalizadores mercuriales del
invento pueden utilizarse para la preparación de numerosos
poliuretanos. De este modo, es posible obtener de acuerdo con
el invento, espumas, elastómeros, revestimientos y composi-
ciones de estanqueidad hechos de poliuretano. Los cataliza-
dores del invento son especialmente apropiados para la prepa-
30 ración de composiciones de estanqueidad para caños de barro

1 cocido y útiles en construcción por el hecho de que estas
aplicaciones exigen que la mezcla tenga una viscosidad que
aumenta gradualmente, endureciéndose rápidamente y con un
periodo de reposo relativamente corto, particularmente que
5 se logran todas con la presencia del catalizador del invento.

Los poliuretanos obtenidos por el procedimiento del
invento comprenden fundamentalmente los productos de reacción
de una materia que contiene radicales isocianatos y un poliol
orgánico. Si se desea obtener una espuma de poliuretano, en-
10 tonces es necesario utilizar, además de los constituyentes
anteriormente mencionados, un agente de expansión, como un
hidrocarburo halogenado y/o de agua, al igual que por lo ge-
neral un estabilizante tal como una silicona orgánica. Cuando
se desea preparar una composición de estanqueidad a base de
15 poliuretano, es necesario utilizar, además de los constituyen-
tes anteriormente mencionados, una carga, como de arcilla,
carbonato cálcico o sílice. Conviene notar que los reactivos
utilizados en particular para la preparación de los poliure-
tanos son clásicos y que su naturaleza varia con la del pro-
20 ducto buscado.

Ejemplos de materias que contienen radicales isociana-
tos que pueden utilizarse de acuerdo con el invento son los
poliisocianatos orgánicos, particularmente los poliisocianatos
aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, eventualmente en
mezcla. Ejemplos de tales compuestos son los diisocianatos
25 tales como el m-fenilendiisocianato, el toluen-2,4,-diisociana-
to, el hexametilen-1,6-diisocianato, el tetrametilen-1,4-di-
isocianato, el ciclohexano-1,4-diisocianato, el naftilen-1,5-
diisocianato, el l-metoxifenil-2,4-diisocianato, el difenil-
30 metano-4,4'-diisocianato, el 4,4'-bisfenilendiisocianato, el

1 3,3'-dimetoxi-4,4'-bisfenildiisocianato, el 3,3'-dimetil-4,4'-
bifenildiisocianato y el 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diiso-
cianato; los triisocianatos, como el 4,4',4"-trifenilmetano-
5 2,4,6-triisocianato; y los tetraisocianatos, como el 4,4'-di-
metildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Unos compuestos
especialmente útiles debido a su disponibilidad y sus propie-
dades son el toluendiisocianato, el difenilmetano-4,4'-diiso-
cianato y el polimetilenpolifenilisocianato.

10 Unos ejemplos de polioles orgánicos que son adecuados
para los fines del invento son los que contienen por lo menos
dos átomos de hidrógeno activos. Por "átomo de hidrógeno ac-
tivo", se entienden átomos de hidrógeno que, debido a su po-
sición en la molécula, manifiestan actividad en el ensayo de
15 Zerewitinoff descrito por Kohler en J. of Am. Chem. Soc., 49,
3.181 (1.927).

Los átomos de hidrógeno activos están corrientemente
unidos a átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. De este modo,
unos radicales apropiados de átomos de hidrógeno activos du-
20 rante el ensayo de Zerewitinoff, que son reactivos respecto
a un radical isocianato, son principalmente los radicales -OH,
NH-, -COOH y -SH. Unos ejemplos de compuestos orgánicos que
contienen radicales que comprenden por lo menos dos átomos
de hidrógeno activos que son reactivos con un radical isocia-
25 nato son los poliésteres hidroxilados, los polioles polialqui-
lenpoliéteres, los poliuretanos con radicales hidroxilo termi-
nales, los politioéteres polihidroxilados, los productos de
adición de óxidos de alquileo sobre los ácidos del fósforo,
los poliacetales, los polioles alifáticos, los tioles alifá-
30 ticos que comprenden alcanotioles, alquenotioles y alquinotio-

1 que cuentan por lo menos con dos radicales -SH, las diaminas
que comprenden diaminas tanto aromáticas como alifáticas o
heterocíclicas, así como sus mezclas. Unos compuestos que con-
5 tienen dos radicales diferentes o más que pertenecen a las
clases anteriormente mencionadas pueden utilizarse en el pro-
cedimiento del invento, como lo son, por ejemplo, los amino-
alcoholes que contienen un radical amino y un radical hidroxilo
Además, es posible utilizar compuestos que contienen un radi-
cal -SH y un radical -OH al igual que compuestos que contienen
10 un radical amino y un radical -SH.

Se pueden utilizar uno cualquiera de los poliésteres
hidroxilados adecuados tales como los obtenidos, por ejemplo,
a partir de ácidos policarboxílicos y de alcoholes polihidroxi-
15 lados. Puede utilizarse cualquier ácido policarboxílico apro-
piado, como lo es el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido
succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pi-
mérico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebá-
cico, el ácido brasilico, el ácido tapsico, el ácido maleico,
el ácido fumárico, el ácido glutacónico, el ácido α -hidromucó-
20 nico, el ácido β -hidromucónico, el ácido α -butil- α -etilglu-
tárico, el ácido α, β -dietilsuccínico, el ácido isoftálico, el
ácido tereftálico, el ácido hemimelítico y el ácido 1,4-ciclo-
hexanodicarboxílico. Es posible utilizar cualquier alcohol po-
lihidroxiado apropiado tanto alifático como aromático, como
25 el etilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,2-propilenglicol,
el 1,4-butilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el 1,2-butilengli-
col, el 1,5-pentanodiol, el 1,4-pentanodiol, el 1,3-pentanodiol,
el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el glicerol, el 1,1,1-
trimetilolpropano, el 1,1,1-trimetiloletano, el hexano-1,2,6-
30 triol, el α -metilglucósido, el pentaeritritol o el sorbitol.

1

Es posible utilizar cualquier poliol polialquilempoliéter apropiado, como el producto de polimerización de un óxido de alquileno o bien el producto de polimerización de un óxido de alquileno con un alcohol polihidroxiado. Puede utilizarse cualquier alcohol polihidroxiado adecuado, como lo son los descritos anteriormente a propósito de la preparación de los poliésteres hidroxiados. Es adecuado cualquier óxido de alquileno, como lo es el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno y el óxido de amileno. Los polioles de polialquilenpoliéteres pueden obtenerse a partir de otros compuestos, como el tetrahidrofurano, las epihalohidrinatas tales como la epiclorhidrina, al igual que los óxidos de aralkileno, como el óxido de estireno. Los polioles polialquilenpoliéteres pueden comprender radicales hidroxilo primarios o secundarios y son preferentemente poliésteres preparados a partir de óxidos de alquileno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, como los glicoles polioxietilénicos, los glicoles polioxipropilénicos y los glicoles polioxibutilénicos. Los polioles polialquilenpoliéteres pueden obtenerse de acuerdo con cualquier procedimiento clásico, como el descrito por Wurtz en 1859 y en la Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 7, páginas 257 a 262, Interscience Publishers, Inc. (1951) o el descrito en la patente de los Estados Unidos de América No. 1.922.459. Unos poliésteres que se han mostrado altamente útiles debido a sus excelentes propiedades son los productos de adición de óxidos de alquileno sobre el trimetilolpropano, el pentaeritritol, el propilenglicol o el sorbitol.

5

10

15

20

25

30

Se puede utilizar cualquier politioeter polihidroxiado adecuado, como el producto de condensación del tioglicol o

1 o el producto de reacción de un alcohol dihidrico, tal como los descritos anteriormente a propósito de la preparación de los poliésteres hidroxilados, con uno cualquiera de los demás tioéteres glicólicos adecuados.

5 El poliéster hidroxilado puede ser igualmente una amida poliéster como las que se obtienen con la incorporación de un poco de amina o de aminoalcohol a los reactivos para la preparación de poliésteres. De este modo, las midas poliésteres pueden obtenerse por condensación de un aminoalcohol tal como
10 la etanolamina con los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente o bien pueden obtenerse a partir de los mismos constituyentes que los tomados para la formación del poliéster hidroxilado, consistiendo solamente una parte de estos constituyentes en una diamina tal como la etilendiamina.

15 Unos productos de adición de óxidos de alquileo sobre ácidos de fósforo que son adecuados son particularmente los formados a partir de los óxidos de alquileo descritos anteriormente para la preparación de los polioles polialquilenopolíéters. Los ácidos de fósforo adecuados son los ácidos que
20 tienen un equivalente en P_2O_5 del 72% al 95% aproximadamente. Se prefieren los ácidos fosfóricos.

Es posible recurrir a cualquier poliacetal apropiado, como el producto de reacción del formaldehído o de otro aldehído adecuado con un alcohol dihidrico tal como los descritos
25 anteriormente con respecto a la preparación de los poliésteres hidroxilados.

Es posible utilizar cualquier tiol alifático apropiado, particularmente los alcanotioles que contienen por lo menos 2 radicales -SH, como lo son el 1,2-etanoditiol, el 1,2-propa-
30 noditiol, el 1,3-propanoditiol y el 1,6-hexanoditiol; los al-

1 canotioles tales como el 2-buten-1,4-ditio1; y los alquino-
tioles tales como el 3-hexin-1,6-ditio1.

5 Se puede seleccionar cualquier poliamina adecuada,
particularmente las poliaminas aromáticas tales como la p-
aminoanilina, un 1,5-diaminonaftaleno secundario y un 2,4-
diaminotoluileno secundario; las poliaminas alifáticas tales
como una N,N'-etilendiamina secundaria, una N,N'-1,3-propilen-
diamina secundaria, una N,N'-1,4-butilendiamina secundaria y
una N,N'-1,3-butilendiamina secundaria.

10 Otros compuestos que no entran necesariamente en las
clases anteriormente mencionadas, pero que son bastante ade-
cuados para la producción de poliuretanos con radicales iso-
cianato terminales son principalmente los poliuretanos con
radicales hidroxilo terminales tales como los obtenidos por
15 reacción de un isocianato con varios moles de un alquilengli-
col.

Si se desea, es posible utilizar otros catalizadores
además de los catalizadores mercuriales del invento. Es posi-
ble recurrir a uno cualquiera de los catalizadores clásicos
20 para la producción de poliuretanos, como las aminas y las
sales metálicas. Unos ejemplos de dichos catalizadores son
particularmente la N-metilmorfolina, la trietilamina, la
trietilendiamina, la tetrametiletildiamina, el naftenato de
plomo, el dilaurato de dibutilestaño, el estearato sódico y
25 el octoato de zinc.

Los poliuretanos pueden obtenerse por el procedimien-
to llamado "con prepolímero", por el procedimiento denominado
"con casi-prepolímero" o por el procedimiento "en una etapa".
Estos procedimientos son clásicos. Las condiciones de reac-
30 ción varían con la naturaleza de los reactivos y con el modo

1 de síntesis escogido. No es esencial condición alguna en lo
que respecta al presente invento debido al hecho de que éste
último reside en el descubrimiento de que un cierto número
de compuestos mercuriales confieren unas notables propiedades
5 a los poliuretanos producidos, sea cual fuere el modo de pro-
ducción.

Los ejemplos dados a continuación ilustran la prepara-
ción del nuevo catalizador del invento y su utilización, pero
no limitan el invento. Salvo indicación contraria, las partes
10 se dan sobre la base ponderal.

El modo operatorio general para preparar el cataliza-
dor del invento utilizado en los ejemplos 1 a 8 dados a con-
tinuación y para los ejemplos de comparación ulteriores es
el siguiente.

15 En un matraz de 500 ml de tres cuellos provisto de un
agitador, una toma de vacío, un separador refrigerado con nieve
carbónica, un termómetro y un sistema de purga con nitrógeno,
se introducen los reactivos indicados en los ejemplos dados
a continuación. Para algunas reacciones, el contenido se ca-
20 lienta en baño de vapor con una temperatura del matraz de 95°C
aproximadamente, mientras que, para otras reacciones, se man-
tiene una temperatura del matraz a 80°C por medio de una so-
brecubierta térmica eléctrica. Se conecta la bomba de vacío
y, al término del espumado debido probablemente al aire atra-
25 pado, se ajusta el vacío a 20 mm Hg. En el caso del propilen-
glicol, la presión debe ser más elevada, a saber de 30 a 50 mm
aproximadamente, debido a la tensión más alta de vapor de éste
compuesto. Periódicamente, se rompe el vacío y se pesa el re-
30 cipiente de reacción con miras a determinar el grado de reac-
ción por medición de la pérdida de ácido. La pérdida de peso

1 del matraz es casi equivalente a la ganancia de peso en el
separador. El producto contenido en el separador consiste en
ácido acético al 98-100%. Después de cierto tiempo, ya no se
puede eliminar ácido. De forma general, la alteración de colo-
5 ración de la mezcla de reacción, que pasa del blanco al gris,
aparece corrientemente poco antes del momento en que ya no es
posible eliminar ácido acético. Se considera que la reacción
está terminada al término de la liberación del ácido acético
salvo indicación contraria.

10 EJEMPLO 1.

En el matraz de reacción, se introducen 45,2 g (0,2
moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 63,6 (0,2 moles)
de acetato mercúrico, así como 99,0 g (0,2 moles) de poli
(1,2-oxipropilen)glicol con un peso molecular de 445 aproxima-
15 damente. Se mantiene la temperatura a 80°C bajo una presión
de 20 mm Hg. La pérdida de ácido acético como consecuencia
de la reacción es de 10 g. La solución catalítica resultante
es de color castaño y ligeramente turbia. Después de filtra-
ción, el producto contiene un 3,0 % de mercurio (valor calcu-
20 lado 16,1%).

EJEMPLO 2.

Siguiendo el modo operatorio general, se introducen
en el matraz de reacción 101 g de dipropilenglicol, 45,2 g de
Bisfenol A y 63,6 g de acetato mercúrico. La temperatura del
25 matraz es de 100°C. Después de 5 horas, se detiene la reacción
y se calcula que el contenido en mercurio del producto cata-
lítico líquido resultante sea de 20,6%.

EJEMPLO 3.

30 Aplicando el modo operatorio general, se introducen en
el matraz de reacción 100 g de dipropilenglicol, 45,2 g de

1 Bisfenol A y 63,6 g de acetato mercúrico. Se mantiene la tem-
peratura del matraz a 80°C aproximadamente y se observa una
pérdida de ácido acético de 6 g durante la reacción. De nuevo,
5 el producto de reacción líquido es turbio y, con miras a re-
ducir la turbidez, se calienta el producto hasta 50°C y se
adiciona un poco de tierra de diatomeas como auxiliar de fil-
tración (en venta bajo el nombre de Celite). Se filtra enton-
ces la mezcla para obtener un filtrado claro, pero que poco
después presenta una ligera turbidez. Al cabo del segundo día,
10 el producto está tan turbio como anteriormente. Este producto
muestra contener 16,3% de mercurio (valor calculado 19,2%).

EJEMPLO 4.

Aplicando el modo operatorio general citado anteriormen-
te, se introducen en el matraz de reacción 88,4 g de un produc-
15 to de adición de óxido de propileno sobre el Bisfenol A con
un peso molecular de 550 aproximadamente y un índice de hidroxí-
lo de 212, 17,6 g de poli(1,2-oxipropilén)glicol con un peso
molecular de 445 y 63,6 g de acetato mercúrico. La temperatura
del matraz es de 91°C y se continua la reacción durante 6
20 horas. El producto de reacción líquido resultante tiene una
coloración gris pronunciada. Debido a la elevada viscosidad
del producto, se añaden 100 ml de etanol y se filtra el con-
junto. Se obtiene una solución amarilla clara.

Una parte de esta solución se introduce en un reactor
25 de polimerización, luego se calienta en el con un baño de vapor.
Se recoge el etanol. La solución catalítica muy viscosa se
vuelve turbia después de la eliminación del alcohol. El cata-
lizador muestra contener un 15,7 de mercurio (valor calculado
26,8%).

30 EJEMPLO 5.

1 Aplicando el modo operatorio general anteriormente
mencionado, pero substituyendo el bisfenol utilizado en el
ejemplo 4 por el Bisfenol B, se obtiene un catalizador útil.

EJEMPLO 6.

5 Aplicando el modo operatorio general anteriormente
mencionado, se introducen en el matraz de reacción 32g de
acetato mercúrico, 53,2 g de una mezcla del producto de adi-
ción de óxido de propileno sobre el Bisfenol A con un peso
molecular de 550 y poli(1,2-oxipropilen)glicol en la relación
10 ponderal de 5:1 aproximadamente, además de 32 g de poli(1,2-
oxipropilen)glicol. Se calienta la mezcla de reacción y se
mantiene a 93°C durante 6 horas. El producto catalítico re-
sultante sigue siendo turbio.

EJEMPLO 7.

15 Aplicando el modo operatorio anteriormente mencionado,
se introducen en el matraz de reacción una mezcla de 106 g
del producto de adición de óxido de propileno sobre el Bis-
fenol A con un peso molecular de 550 descrito anteriormente
y poli(1,2-oxipropilen)glicol en la relación ponderal de 5:1
20 respectivamente, 63,6 g de acetato mercúrico y 48,5 g de di-
propilenglicol. La temperatura del matraz se mantiene a 80°C
aproximadamente y la reacción se prosigue durante 6 horas
aproximadamente.

25 Se añade entonces al contenido del matraz tierra de
diatomeas como auxiliar de filtración y se filtra el producto
en caliente, a saber a 60°C. Se calcula que el contenido en
mercurio del producto preparado de este modo es del 17% en
peso, siendo el valor medido de 13,3%.

EJEMPLO 8.

30 Substituyendo el producto de adición de óxido de propi-

1 leno sobre el Bisfenol A con un peso molecular de 675, se obtiene un catalizador útil conforme al invento.

EJEMPLO 9.

5 Aplicando el modo operatorio general anteriormente mencionado, pero substituyendo el Bisfenol A como "bisfenol seleccionado" del ejemplo por el Bisfenol F, se obtiene un catalizador útil.

EJEMPLO 10.

10 Aplicando el modo operatorio general anteriormente mencionado, se introducen en el matraz de reacción 63,6 g de acetato mercúrico y 106,4 g de una mezcla de poli(1,2-oxipropilenglicol con 88,7 g de un producto de adición de óxido de propileno sobre el Bisfenol A con un peso molecular de 550 o sea en la relación ponderal de 1:5. Para ilustrar el efecto o la falta de efecto de los disolventes sobre la reacción, se añaden igualmente 73 g de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 90°C durante 8 horas. Se obtiene un producto turbio viscoso. El producto se filtra a través del papel-filtro Whatman No. 1 y se utiliza el filtrado con un 30% aproximadamente de tolueno como catalizador para la preparación de poliuretano.

15

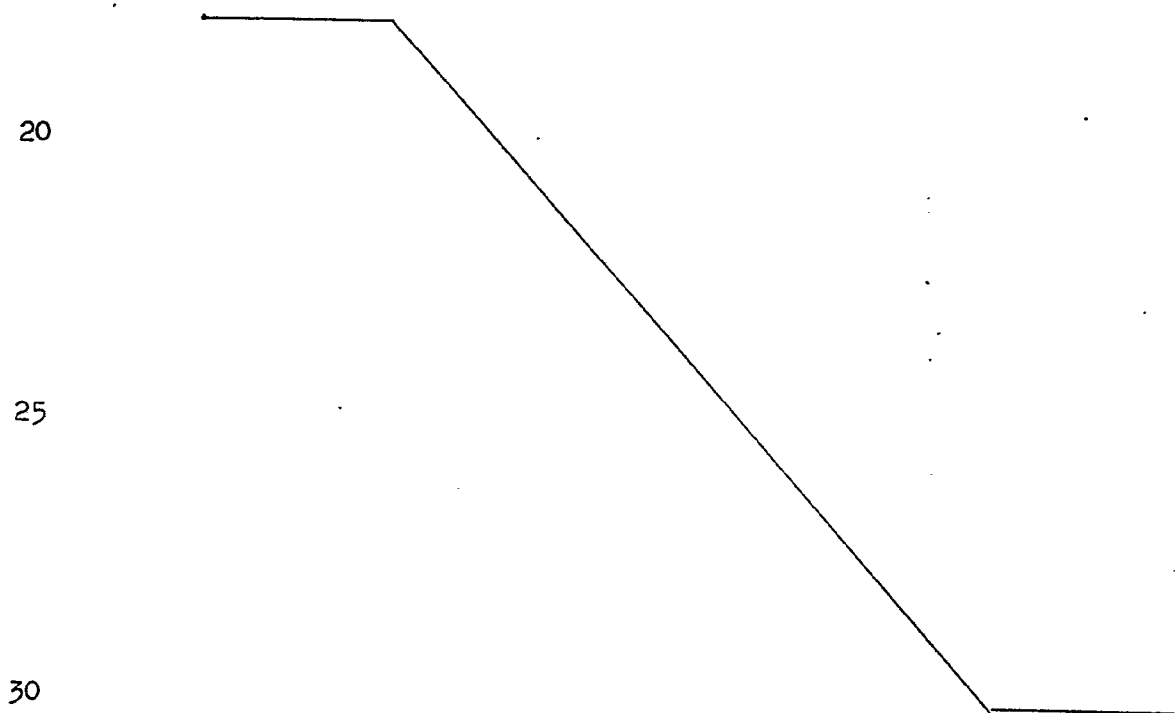
20

25 La utilidad de las composiciones catalíticas anteriormente mencionadas se demuestra aquí por la evaluación de los diversos catalizadores para la preparación de poliuretanos en una composición de estanqueidad para caños de barro cocido. La composición contiene 130 g de un producto de adición líquido de óxido de propileno sobre el glicerol que tiene una funcionalidad de base de 3 y un peso molecular medio de 2.920, 70 g de un producto de adición de óxido de propileno sobre el propilenglicol que tiene una funcionalidad de base de 2 y un

30

1 peso molecular medio de 2.050 (siendo los dos polioles an-
teriormente mencionados fácilmente disponibles en el comercio),
39,2 g de un casi-prepolímero a base de la mezcla 80:20 dis-
5 ponible en el comercio de los isómeros del toluendiisocinato,
además del poli(1,2-oxipropilen)glicol con un peso molecular
de 445, tomado en la relación molar de 4,5 moles de isocianato
por mol de poliol, de forma que el producto de reacción tenga
un contenido en radicales isocianato libres de 23,8%.

Salvo indicación contraria, el catalizador se añade a
10 razón de 2,5 g, sobre la base de un contenido en mercurio del
10%, calculándose el contenido en mercurio a partir de la can-
tidad de ácido acético aislado, el cual depende directamente
de la cantidad de mercurio que ha reaccionado. Cada una de
las composiciones se mezcla a mano y se anotan la duración de
15 gelificación de la composición, así como el aumento de visco-
sidad a intervalos determinados. La tabla dada a continuación
refleja los resultados.



TABLA

Viscosidad en centipoises en el tiempo indicado en minutos

Ejemplo no	Cantidad (g)	Duración de gelificación (minutos)	Temperatura max. (°C)	Viscosidad en centipoises en el tiempo indicado en minutos					
				2	10	20	25	30	
1	2,5	21	51	550	675	1450			
2	2,5	21	48	200	210	300	425	950	
3	2,5	18	50	500	375				
4	2,5	50	40	450	525	650	775	1050	
6	0,5	120							
7	2,5	36	43	550	575	975	1175	7000	
10	1,4	25		500	600	4150			

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA

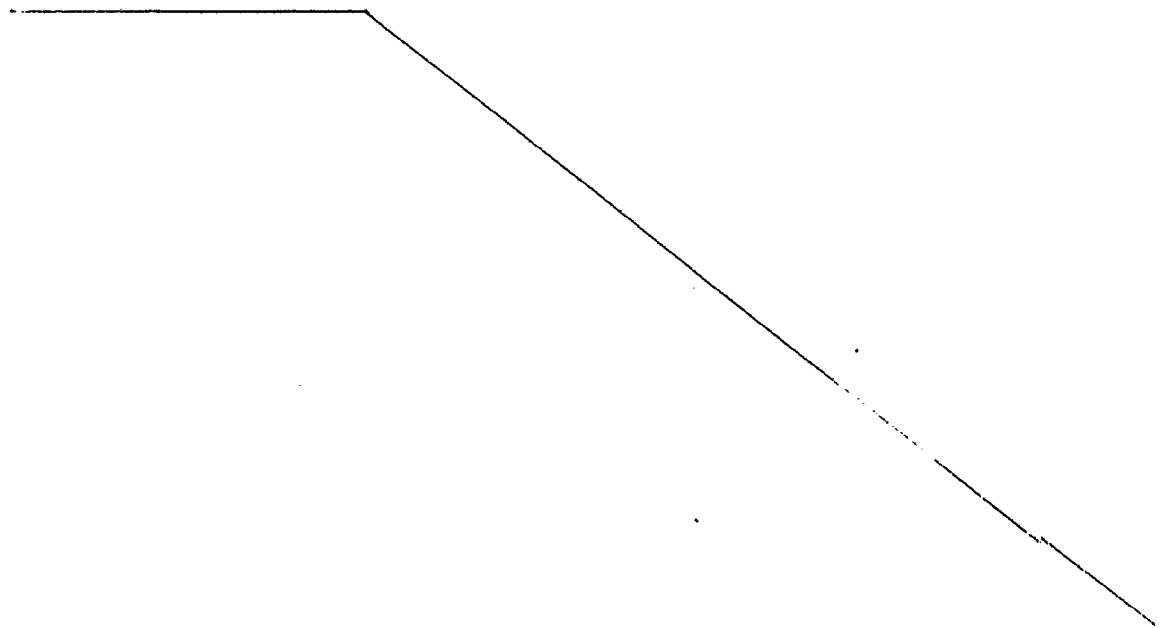
<u>Catalizador</u>		Duración de gelificación (minutos)	Temperatura max. (°C)	Viscosidad en centi		
Ejemplo n°	Cantidad (g)			2	10	
5	1	2,5	21	51	550	675
	2	2,5	21	48	200	210
	3	2,5	18	50	500	375
	4	2,5	50	40	450	525
	6	0,5	120			
	10	7	2,5	36	43	550
10		1,4	25		500	600

15

20

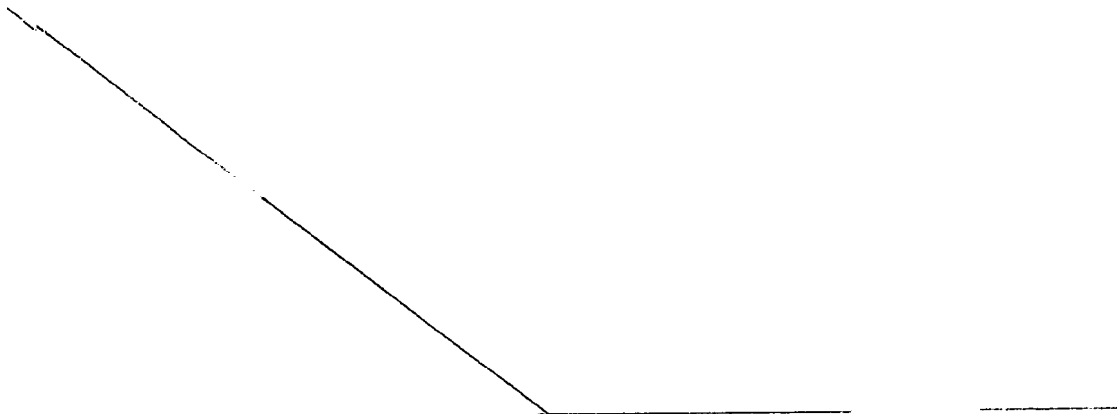
25

30



ca centipoises en el tiempo indicado en minutos

10	20	25	30
675	1450		
210	300	425	950
375			
525	650	775	1050
575	975	1175	7000
600	4150		



1 EJEMPLOS COMPARATIVOS

EJEMPLO 11.

5 Aplicando el modo operatorio general anteriormente mencionado, se introducen en el matraz de reacción 45,2 g de Bisfenol A, 63,6 g de acetato mercúrico y 217 g (250 ml) de tolueno. No se observa reacción alguna. Sin embargo, como la literatura indica que el ácido acético y el tolueno son completamente miscibles uno con el otro, lo que impide al ácido acético ser eliminado, se añaden 103 g de propilenglicol y
10 y se trata de iniciar de nuevo la reacción, pero la destilación bajo vacío solo permite separar el tolueno. Se detiene la reacción y se saca el contenido del matraz debido a un fuerte olor que se parece al del ácido propiónico y a la aparición de mercurio metálico en el matraz.

15 EJEMPLO 12.

20 Aplicando el modo operatorio general anteriormente mencionado, se introducen en el matraz de reacción 45,2 g de Bisfenol A, 63,6 g de acetato mercurico y 101,6 g de éter dimetilico de dietilenglicol vendido bajo el nombre de ANSUL Ether 141. La mezcla se calienta a 48°C y se la mantiene a una presión de 50 mm Hg debido a que el punto de ebullición mencionado del éter dimetilico de dietilenglicol a la misma presión es de 80°C. Al término del tiempo normal de reacción, resulta que
25 no se ha producido reacción alguna debido a que el acetato mercúrico se encuentra presente de manera evidente en el fondo del matraz.

EJEMPLO 13.

30 Se repiten las operaciones del ejemplo 12, pero el éter para éste ejemplo es el éter dimetilico de trietilenglicol vendido bajo el nombre de ANSUL Ether 161. Debido a que el

1 punto de ebullición del eter para este ejemplo es claramente
más elevado, la temperatura para la reacción es de 90°C. Al
término del tiempo de reacción, el acetato mercúrico y un poco
de mercurio metálico se separan de la mezcla por sedimentación
5 y no se recoge ácido acético en forma de destilado ni en un
separador. Es evidente que no se produce reacción alguna.

EJEMPLO 14.

En los ejemplos 11, 12 y 13, el acetato mercúrico no
reacciona con el Bisfenol A en el tolueno ni los demás éteres
10 ensayados. El análisis de la mezcla de reacción indica igual-
mente la ausencia de sustitución del ciclo aromático. Sin
embargo, se desprende del ejemplo 1 que la admisión de Bisfe-
nol A, acetato mercúrico y de poli(1,2-oxipropilen)glicol con
un peso molecular de 445 conduce a una reacción y a la forma-
15 ción de un catalizador. Para verificar experimentalmente que
el acetato mercúrico ha reaccionado y experimentado una adición
sobre el ciclo aromático para dar el catalizador, se realiza
la reacción siguiente. Aplicando el modo operatorio general
anteriormente mencionado, se introduce en un matraz de reac-
20 ción 89 g de poli(1,2-oxipropilen)glicol con un peso molecular
de 445 y 63,6 g de acetato mercúrico. La reacción se realiza
a 90°C bajo una presión de 20 mm Hg. Al término de la reacción,
es evidente que no tiene lugar reacción alguna en el matraz
debido a que el acetato mercúrico se ha separado de la mezcla
25 por sedimentación.

Así, se puede decir por los ejemplos 11 a 14 que el
modo de preparación del catalizador líquido del invento es
crítico y que la supresión de uno cualquiera de los constitu-
yentes impide la preparación del catalizador del invento.

30 Igualmente se desprende por los resultados tomados

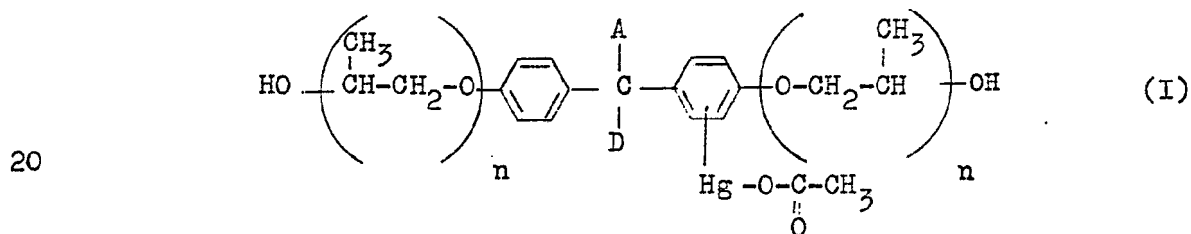
1 de la tabla que el catalizador del invento conduce a unos re-
sultados útiles que caen en un gran intervalo, en función de
la temperatura y de la concentración del catalizador que se
selecciona para la formación del poliuretano. Además, la velo-
5 cidad de catalisis puede estar influenciada por el grado de
propoxilación del ciclo de bisfenol.

Aunque se hayan descrito diversos modos y detalles de
realización para ilustrar el invento, se entiende que éste es
susceptible de numerosas variantes y modificaciones sin salir-
10 se por ello de su marco.

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

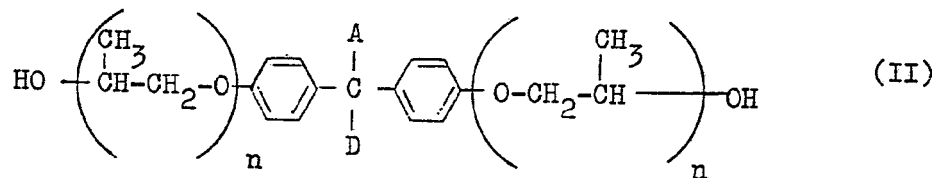
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador orgá-
nico monomercúrico líquido para la producción de poliuretanos,
15 de fórmula:



25 donde A representa el átomo de hidrógeno o el radical metilo,
D representa el átomo de hidrógeno o el radical metilo, etilo
o propilo y n es un número de 0 a 6, entendiéndose que la suma
de los números de átomos de carbono en los substituyentes A
y D es de 2 o 3 o que A y D representan los dos átomos de
hidrógeno, caracterizado el procedimiento porque se hace reac-
cionar a una temperatura elevada acetato mercúrico con un
compuesto dihidroxilado de fórmula:

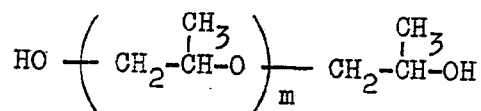
1



5

donde A, D y n tienen los significados dados anteriormente, en presencia de un glicol polioxipropilénico de fórmula:

10



en donde m es un número de 1 a 11.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el glicol es dipropilenglicol.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el glicol responde a la fórmula indicada donde m tiene un valor de 5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 70 a 100°C.

20

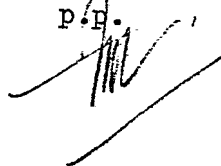
5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR ORGANICO MONOMER-CURIAL LIQUIDO PARA LA PRODUCCION DE POLIURETANOS.

25

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

Madrid, 3 marzo 1.975
BERNARDO UNGRIA

P.P.



30