

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A 1
12	13	454990	
		FECHA DE PRESENTACION	
		13 ENE. 1977	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 26 01 082.2	14.1.76	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 08 G	

24 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES SINTETICOS DE POLIURETANO.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Holger Meyborg.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente solicitud se refiere a reacciones de poliadición de isocianato con una nueva combinación de catalizador con eficacia catalítica mejorada.

5 Ya se conoce desde hace tiempo que, por una parte, muchos compuestos de metal pesado y, por otra parte, también las aminas son catalizadores eficaces para las reacciones de adición a isocianatos (véase K.C. Frisch, L.P. Rennao, "Catalysis in Isocyanate Reactions" en J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. C5 (1), 103-150 (1970)).

10 Además, también es conocido que las combinaciones de los compuestos metálicos y las aminas actúan sinérgicamente empleándose industrialmente por lo general, ante todo en la reacción, de poliisocianatos con polioles (véase J.H. Saunders y K.C. Frisch, Polyurethanes, Part I, Interscience Publishers, 15 New York-London-Sydney, 1962, páginas 231, 232).

Las aminas catalíticamente más activas, que por regla general contienen nitrógeno terciariamente ligado, por ejemplo, el 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano se deben emplear generalmente en concentraciones de 0,04 hasta 0,5 partes en peso, referido al 20 poliol empleado, mientras que en otras aminas, por ejemplo, cuando se han de catalizar reacciones de isocianatos alifáticos, se necesitan cantidades considerablemente mayores.

También el empleo de cantidades reducidas de catalizadores de amina trae consigo considerables desventajas. Como en 25 los catalizadores empleados industrialmente se trata por regla general de aminas terciarias, que no se incorporan químicamente en el poliuretano, se presenta también después de un largo tiempo tras la fabricación de los materiales sintéticos de poliuretano, un olor a amina molesto. Especialmente desagradable es esto 30 en los objetos de uso diario, tales como, por ejemplo, tapicerías,

elementos en la construcción del automóvil, zapatos, muebles, etc. Las aminas producen frecuentemente también un amarilleamiento de las superficies de cuero o de material sintético claras.

5 Amidinas bicíclicas como catalizadores de poliuretano se describen en la publicación alemana DOS 1 745 418, donde también se menciona ya el empleo simultáneo de compuestos órgano
10 metálicos. Las amidinas libres como catalizadores para las reacciones de isocianatos alifáticos se describen en la publicación alemana DOS 1 950 262. Esta clase de compuestos tiene, sin embargo, la desventaja de que se descomponen fácilmente por el agua (véase Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, editado por G. Thieme, Stuttgart, tomo XI, página 940).

Esto excluye ampliamente su empleo para sistemas de materiales espumados, donde el agua sirve como agente propulsor.
15 Además, restos de agua siempre presentes en los polioles son suficientes para reducir la actividad catalítica de las amidinas libres en el plazo de pocos días. El almacenamiento de una mezcla de polirol conteniendo catalizador de amidina sólo es limitadamente posible.

20 Al igual que el agua, muchos hidrocarburos halogenados, tales como CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , HClC=CClH , HClC=CCl_2 , $\text{H}_2\text{ClC-CClH}_2$, etc., limitan en gran escala las posibilidades de empleo para las amidinas. Estas reaccionan muy rápidamente bajo cuaternización resultando las amidinas ampliamente ineficaces
25 como catalizadores.

La presente invención se refiere a la utilización de las aminas primarias definidas a continuación con más detalle como co-catalizadores para la reacción de poliadición de isocianato. Estas forman junto con los compuestos metálicos definidos
30 a continuación con más detalle, unos sistemas catalizadores

excelentes que no implican las desventajas acabadas de mencionar y que presentan especialmente las siguientes ventajas:

5 1) Las espumas de poliuretano fabricadas bajo empleo de las nuevas combinaciones de catalizador no presentan ningún olor a amina apreciable, ya que las aminas empleadas reaccionan con el poliisocianato a úreas.

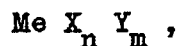
2) Contrario a las amidinas los cocatalizadores empleados según la presente invención son estables al almacenamiento en presencia de agua e hidrocarburos halogenados.

10 3) Los nuevos sistemas de catalizador provocan en la preparación de los materiales sintéticos de poliuretano espumados en molde un desmoldeo más fácil. Aquí se diferencian en forma especialmente ventajosa de las combinaciones hasta ahora empleadas preferentemente como catalizador de 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de estaño(IV) orgánicos.

15 4) Las úreas obtenibles de los cocatalizadores empleados según la presente invención no presentan ninguna actividad catalítica, excluyéndose así una catálisis de disociación térmica de nuevo o bien de reacciones de disociación hidrolíticas por el componente amina.

20 El objeto de la invención son, por lo tanto, las combinaciones de catalizador compuestas de

A) 1 mol de un compuesto metálico de fórmula general



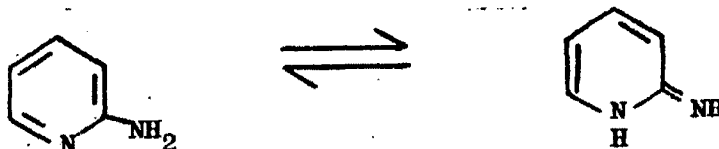
25 donde Me significa un metal (n+m)-valente, preferentemente del grupo secundario I., II., VII ó VIII o del grupo principal IV. del sistema periódico de los elementos, X significa un resto hidrocarburo alifático con 1 a 18 átomos de carbono, un resto

hidrocarburo aromático con 6 a 10 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono, Y significa un resto carboxilato alifático, en caso dado llevando enlaces dobles olefínicos y/o grupos hidróxilo alcohólicos, con 2 a 18 átomos de carbono, o un resto enolato con 5 a 18 átomos de carbono, n representa un número entero entre 0 y 2 y m representa un número entero entre 0 y 4, bajo la limitación de que la suma (n+m) sea de 2 a 4,

y

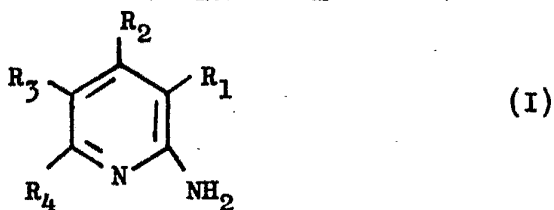
10 B) 0,5 a 5, preferentemente 1 a 3 moles de un compuesto aromático conteniendo como mínimo un átomo de nitrógeno como heteroátomo, que presenta como mínimo un grupo amino primario en la posición orto o bien en la posición para con respecto al heteroátomo.

15 En los aromatos heterocíclicos, pobres en Π -electrones empleados como cocatalizadores según la presente invención se debilita por el nitrógeno enlazado terciariamente como heteroátomo a través del equilibrio de tautomería indicado en el esquema de fórmulas a continuación, la reactividad del grupo amino primario:



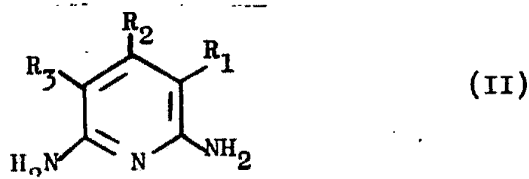
Cocatalizadores preferentes según la presente invención son:

1. Las aminas de fórmula



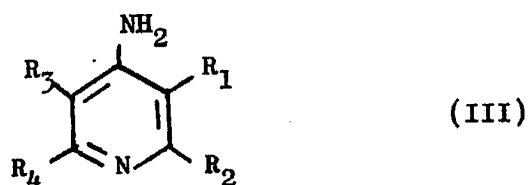
donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan restos iguales o diferentes y representan hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aromático, con 6 a 12 átomos de carbono. R_3 y R_4 o bien R_1 y R_2 o bien R_2 y R_3 pueden estar también por anillos aromáticos condensados, de manera que se forman los correspondientes hidrocarburos bicíclicos y tricíclicos aromáticos. Ejemplos de tales aminas son: 2-aminopiridina, las 2-aminopicolinas, 2-aminoquinolina, 1-aminoisoquinolina y 9-aminofenantridina.

2. Las aminas de fórmula



donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado como en la fórmula (I). Ejemplos de tales aminas son: 2,6-diaminopiridina y las 2,6-diaminopicolinas.

3. Las aminas de fórmula



donde los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado

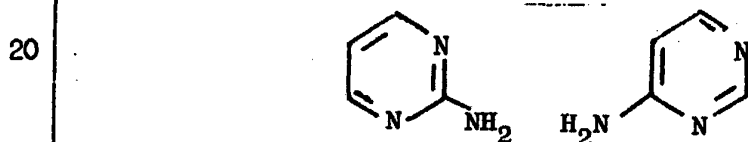
indicado en la fórmula (I).

Ejemplos de tales aminas son: 4-aminopiridina, las 4-aminopicolinas, 4-aminoquinolina y 9-aminoacridina.

5 Tienen especial preferencia aquellos compuestos del tipo (I), (II) y (III), donde R_1, R_2, R_3, R_4 significan todos hidrógeno, o bien sólo uno de los restos R_1 a R_4 significa metilo y los demás significan hidrógeno, o bien sólo dos de los restos R_1 a R_4 significan un anillo aromático condensado y los demás significan hidrógeno.

10 Los compuestos de fórmula (II) son, según la presente invención, de especial interés, ya que no perturban en la mezcla de reacción la reacción de poliadición como interruptores de cadena. Más bien reaccionan ambos grupos amino con los poliisocianatos bajo prolongación de cadena a la poliúrea.

15 Naturalmente, se pueden emplear, según la presente invención, como cocatalizadores también las aminas aromáticas, que contengan más de un átomo de nitrógeno como heteroátomo, o también otros heteroátomos (oxígeno o azufre). Como ejemplos de éstas sean mencionados los derivados de pirimidina



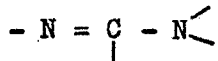
25 El hecho de que los compuestos acabados de describir con un grupo amino aromático primario y un grupo amino aromático terciario como mínimo presente una actividad catalítica sorprendente como cocatalizador se desprende al comparar la eficacia de estos compuestos, especialmente de la 2- y 4-aminopiridina,

con aquélla de la anilina o bien de la piridina insustituída en combinación con catalizadores de metal. En los dos últimos casos no presentan las mezclas comprobadas ningún efecto catalítico claramente superior a la actividad catalítica propia del compuesto metálico solo.

Preferentemente se emplean según la presente invención en combinación con las aminas arriba descritas, compuestos metálicos del hierro trivalente, del níquel divalente, del zinc divalente, del manganeso divalente, del estaño divalente y del estaño tetravalente. Ejemplos de compuestos de metal adecuados son:

Fe(III)acetato, Fe(III)oleato, Fe(III)estearato, Fe(III)acetilacetato, Zn-acetato, Zn-oleato, Zn-acetilacetato, Mn(II)acetato, Mn(II)acetilacetato, Mn(II)palmitato, Mn(II)versatato, Mn(II)naftenato, Sn(II)acetato, Sn(II)octoato, Sn(II)isooctoato, Sn(II)ricinoleato, Sn(II)naftenato, dibutil-Sn(IV)laurato, dibutil-Sn(IV)octoato, dietil-Sn(IV)2-metilhexoato, difenil-Sn(IV)capronato, Ni(II)acetato, Ni(II)octoato, Ni(II)oleato, Ni(I)ricinoleato, Ni(II)acetilacetato y Ni(II)salicilato.

Según una propia proposición (publicación alemana DOS 2 434 185) se emplean complejos de 1 mol de una amidina y 0,5 a 4 moles de un compuesto metálico orgánico de la misma clase como en las combinaciones de catalizador de la presente invención como catalizadores para las reacciones de poliadición de isocianato. Si bien los cocatalizadores a emplear según la presente invención formalmente también se pudieran considerar como amidinas, ya que presentan las unidades estructurales de fórmula



existe una diferencia esencial con respecto a la proposición

anterior en que en las mezclas de la presente invención los componentes no forman ningún complejo estable a la hidrólisis aislable. Esto se puede demostrar por cromatografía de capa delgada y espectroscopia RMN e IR. En todos los casos, se identifica en una solución de 2-aminopiridina en dilaurato de estaño dibutílico en proporción molar 1 : 1 la 2-aminopiridina además del compuesto de estaño. Asimismo tampoco se observa el efecto térmico típico para la formación de complejos (véase también ejemplo 1).

Para el efecto catalítico deseado es, por lo tanto, irrelevante si el compuesto metálico y la amina se agregan consecutivamente a la solución de reacción o juntos, por ejemplo, como solución en un poliéter.

Según la presente invención tiene especial preferencia una solución de 2-aminopiridina en dilaurato de estaño dibutílico, pero también se puede emplear con ventaja cualquier otro compuesto de estaño-(IV) dialquílico.

Las soluciones obtenidas son, por lo general, homogéneamente miscibles con los compuestos de polihidroxi de bajo o de alto peso molecular, tal y como se emplean en la preparación de los materiales sintéticos de poliuretano, pero este componente de amina se puede utilizar también en forma finamente dispersada. En el empleo según la presente invención de las nuevas combinaciones se agrega el componente poliol empleado para la preparación de los materiales sintéticos de poliuretano normalmente en un 0,001-4, preferentemente un 0,01-0,8 % en peso, a la solución de la amina en el compuesto metálico.

Las nuevas combinaciones de catalizador se pueden emplear ventajosamente tanto en la preparación de elastómeros macizos, como también en la fabricación de materiales espumados

de poliuretano. Según la receta y el modo de trabajo, se pueden preparar según la presente invención productos duros, semiduros o blandos. Los pesos específicos varían desde unos 15 kg/m³ hasta unos 1000 kg/m³.

5 Los compuestos 2,6-diamino de fórmula (III) son, además de por su actividad catalítica, interesantes como reticuladores de amina y, por lo tanto, se emplean ventajosamente también en mayores concentraciones a las descritas como agentes prolongadores de cadena.

10 El objeto de la invención es, por lo tanto, también un procedimiento para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano por reacción de poliisocianatos, compuestos de alto peso molecular como mínimo con 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y, en caso dado, agentes prolongadores de cadena en presencia de combinaciones de catalizador
15 de una amina y de un compuesto organometálico, que se caracteriza porque como catalizadores se emplean las mezclas de la presente invención.

20 Componentes de partida para la preparación de los materiales sintéticos de poliuretano empleando según la presente invención las nuevas combinaciones del catalizador son los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros,
25 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2-4- y
30

2,6-hexahidro-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitra-
rias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocia-
nato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3-
y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato,
5 así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenil-
metan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato,
trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-
poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de ani-
lina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por
10 ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-
isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US
3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se des-
criben, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601,
(Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos
15 carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana
1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y
como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisociana-
tos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la
patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la
20 solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliiso-
cianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se descri-
ben, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes
alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las pu-
blicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocia-
25 natos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por
ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US
3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados,
según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que lle-
van grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana
30 1.101.394, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la
patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por

reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster; tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 5 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3.455.883.

10 Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

15 Con especial preferencia se emplean, por regla general los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetil-
20 len-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

25 Componentes de partida en la preparación de materiales sintéticos de poliuretano empleando según la presente invención las nuevas combinaciones de catalizador son, además, los compues-
30 tos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos

carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquéllos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, 5 poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos 10 policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, 20 estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido 25 hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutérico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes 30 entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilengli-

col-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epíclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) o -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliésteres que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéster)

grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear según la presente invención

los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úreas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente, se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 400 y 10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

Como componentes de partida a emplear, en caso dado, según la presente invención, entran también en consideración los compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400. También en este caso se entienden entre éstos compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos muestran, por regla general, dos a ocho átomos de carbono reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente 2 ó 3

átomos de hidrógeno reactivos. Como ejemplos de tales compues-
tos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y
-(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexan-
diol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroxi-
5 metil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilol
propano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita,
quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol,
tetraetilenglicol, polietilenglicoles, con un peso molecular
hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, con un peso
10 molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con
un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano,
dihidroximetilhidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trieta-
nolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano,
1-mercapto-3-aminopropano, ácido 4-hidroxi- o -aminoftálico,
15 ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazi-
na, 4,4'-diaminodifenilmetano.

También en este caso se pueden emplear mezclas de
distintos compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno
reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular
20 entre 32 y 400.

La preparación de los materiales sintéticos de poliure-
tano empleando según la presente invención las nuevas combina-
ciones de catalizador se efectúa frecuentemente empleando agua
y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de
25 propulsión. Como agentes de propulsión orgánicos entran en con-
sideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos
halógeno-sustituídos tales como cloruro metilénico, cloroformo,
cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluortricloro-
metano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además butano,
30 hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr

también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los
5 agentes de propulsión se describen en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

10 Naturalmente se pueden emplear adicionalmente a las combinaciones de catalizador de la presente invención ulteriores catalizadores, ante todo cuando con ello se pueden lograr efectos especiales.

Como catalizadores a emplear simultáneamente entran
15 en consideración aquéllos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-
20 (N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametil-dietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich, en sí conocidas, de
25 aminas secundarias, tales como dimetilamina, y aldehidos, preferentemente formaldehído, o cetonas, tales como acetona, metil-etilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonil-fenol, bisfenol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno ac-
30 tivos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores

son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

5 Como catalizadores adicionales entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984), por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-
10 tetrametil-disiloxano.

 Como catalizadores adicionales entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquilfenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico.
15 Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotriazinas.

 Naturalmente, también es posible emplear mezclas de distintas combinaciones de catalizador según la presente invención o agregar otros componentes organometálicos, cuando con
20 ello se catalizan las reacciones en sí conocidas, tales como, por ejemplo, la dimerización, trimerización o formación de carbodiimida de los isocianatos o también cuando con ello se catalizan ulteriores reacciones, tales como la alofanatización
25 o formación de biuret.

 Los catalizadores adicionales se agregan en cantidades de un 0-90 % de la cantidad de catalizador total, preferentemente en cantidades de 0-50 %.

 La preparación de los materiales sintéticos de poliuretano bajo el empleo según la presente invención de las nuevas
30

combinaciones de catalizador se puede efectuar también empleando simultáneamente sustancias tensioactivas (emulsionantes y/o estabilizadores de la espuma).

5 Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfónico
10 co o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran, ante todo, en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos
15 compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

20 Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetil-
25 polisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sus-
30 tancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales

de carga, tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Los componentes de reacción se hacen reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

En la fabricación del material espumado se realiza, según la presente invención, el espumado frecuentemente en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material del molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo moldeado. La espumación en molde se puede realizar aquí de manera que la pieza moldeada presente en

su superficie estructura celular, pero también se puede realizar de manera que la pieza moldeada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención se puede proceder aquí introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para rellenar el interior del molde con material espumado. En este último caso se trabaja bajo "overcharging"; esta forma de procedimiento se conoce, por ejemplo, por las patentes americanas 1 178 490 y 3 182 104.

En la espumación en molde se emplean frecuentemente los "agentes desmoldeadores exteriores" en sí conocidos, tales como aceites de silicona. Pero también se pueden utilizar los así llamados "agentes de desmoldeo interiores" en caso dado en mezcla con agentes desmoldeadores exteriores, tal y como se conocen, por ejemplo, por las publicaciones alemanas DOS 2 121 670 y 2 307 589.

Según la presente invención se pueden fabricar también materiales espumados endurecedores en frío (véase patente británica 1 162 517, publicación alemana DOS 2 153 086).

Naturalmente, también se pueden fabricar materiales espumados por espumación en bloque o según el procedimiento en sí conocido de bandas de transporte dobles.

Los ejemplos a continuación explican la presente invención. Siempre que no se indique otra cosa, las indicaciones numerales se han de entender como partes en peso o bien % en peso.

Ejemplo 1

9,4 g (0,1 mol) de 2-aminopiridina se disuelven bajo calor en 63 g (0,1 mol) de dilaurato de estaño dibutílico. La solución se comprueba por cromatografía de capa delgada, aplicándose como comparación el complejo 1 : 1 de dilaurato de estaño dibutílico y 2,3-dimetiltetrahidropirimidina (gel de sílice, eluyente éter, entintado con H₂SO₄ concentrado). El dilaurato de estaño dibutílico/2-aminopiridina presenta en el cromatograma de capa delgada dos manchas claramente separadas, que con ayuda de las sustancias comparativas puras se identifican como dilaurato de estaño dibutílico y 2-aminopiridina, mientras en el complejo del dilaurato de estaño dibutílico/2,3-dimetiltetrahidropirimidina no se puede demostrar ninguna amidina libre.

El espectro RMN de 60 MHz (en (CD₃)₂CO) confirma el hallazgo cromatográfico. Además de dilaurato de estaño dibutílico se identifica como único otro componente la 2-aminopiridina; no se aprecia ninguna formación de complejo.

Como complemento al hallazgo RMN indica también el espectro IR de la solución de 2-aminopiridina en dilaurato de estaño dibutílico, que no se presenta ninguna formación de complejo.

Ejemplo 2

Espuma de poliéter libremente espumada, semidura, del peso específico unos 400 mg/cm³.

Significan:

- T₁ = Comienzo de la reacción de propulsión,
- T₂ = Terminación de la reacción de propulsión,
- T₃ = Libertad de pegajosidad,

T_4 = Tiempo de endurecimiento (después de este período de tiempo ya no es posible arrancar a mano trozos de la espuma).

Receta:

- 5 70 g de poliéter bifuncional, iniciado sobre propilenglicol,
de un 90 % de óxido propilénico y 10 % de óxido etilénico
(índice OH = 27,5),
- 20 g de poliéter trifuncional, iniciado sobre trimetilolpropano
(índice OH = 35,4) de 90 % de óxido propilénico y 10 % de
óxido etilénico,
- 10 8 g de butandiol-1,4
- 12 g de trifluorclorometano
- 0,06 g de catalizador (2-aminopiridina/dilaurato de estaño dibu-
tílico en proporción molar 1 : 1).

- 15 Los componentes se mezclan cuidadosamente durante 30
segundos con un agitador rápido a temperatura ambiente, se agre-
gan entonces 76,7 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y se sigue
agitando durante otros 15 segundos.

$T_1 = 30 \pm 3$ segundos

$T_2 = 50 \pm 3$ segundos

20 $T_3 = 54 \pm 3$ segundos

$T_4 = 60 \pm 5$ segundos

Ejemplo 3 (ensayo comparativo)

- 25 Como comparación se cataliza la receta de espuma aná-
loga con trietilendiamina y dilaurato de estaño dibutílico,
empleándose asimismo 0,06 g de mezcla de catalizador (proporción
molar 1 : 1).

$T_1 = 55 \pm 5$ segundos

$$T_2 = T_3 = 100 \pm 10 \text{ segundos}$$

$$T_4 = 140 \pm 10 \text{ segundos}$$

Ejemplo 4

5 Al variar las proporciones molares entre dilaurato de estaño dibutílico y 2-aminopiridina (cantidad total en catalizador 0,06 g) se varían los valores como sigue:

	Proporción molar 1 : 2	Proporción molar 1 : 5
10 T_1	19 \pm 3 segundos	33 \pm 3 segundos
T_2	30 \pm 3 segundos	51 \pm 3 segundos
T_3	33 \pm 3 segundos	56 \pm 3 segundos
T_4	48 \pm 5 segundos	85 \pm 5 segundos

El aumento de la concentración de amina con respecto al dilaurato de estaño dibutílico se aprecia, ante todo, en un claro aumento del tiempo de endurecimiento T_4 .

15 Ejemplo 5

La espuma análoga se cataliza nuevamente con 2-aminopiridina, 2-aminotolueno y piridina en cada caso junto con dilaurato de estaño dibutílico (Z) en proporción molar 2 : 1.(0,06 g de cantidad de catalizador):

	2-aminopiridina/Z	2-aminotolueno/Z	Piridina/Z
20 T_1	19 \pm 3	27 \pm 3	25 \pm 3
T_2	30 \pm 3	45 \pm 3	40 \pm 3
T_3	33 \pm 3	59 \pm 3	42 \pm 3
T_4	48 \pm 5	96 \pm 5	83 \pm 5

Ejemplo 6

La influencia de la posición del grupo amino en los aromatos se comprueba con 2-amino-, 3-amino- y 4-aminopiridina junto con dilaurato de estaño dibutílico (Z) en proporción molar 2 : 1 (0,06 g de cantidad de catalizador):

5

	2-aminopiridina/Z	3-aminopiridina/Z	4-aminopiridina/Z
T ₁	19 ± 3	27 ± 3	23 ± 3
T ₂	30 ± 3	42 ± 3	35 ± 3
T ₃	33 ± 3	43 ± 3	40 ± 3
10 T ₄	48 ± 5	67 ± 5	43 ± 5

Ejemplo 7

29,04 g de la mezcla de catalizador 2-aminopiridina/dilaurato de estaño dibutílico (proporción molar 1 : 1) en 37 cc de tolueno se hacen reaccionar a temperatura ambiente con 4,76 g de fenilisocianato. Después de 1 1/2 horas se le agrega a la suspensión formada éter de petróleo y el precipitado incoloro se separa por succión. Se aislan 7 g de N-(2-piridil)-N'-fenilúrea del p.f. 186-188°C.

15

20

El ejemplo indica que los co-componentes de la presente invención reaccionan totalmente a úrea en presencia de poliisocianatos.

Ejemplo 8

Se mezclan 50 g de un poliéter iniciado sobre trimetilolpropano de un 90 % de óxido propilénico y 10 % de óxido etilénico (índice OH = 35,4) con 1,5 g de agua, 0,5 g de un estabilizador de silicona comercial y 0,5 g de 2-aminopiridina/dilaurato de estaño dibutílico (proporción molar 2 : 1) cuidadosamen-

25

te con un mezclador rápido, se agregan entonces 18 g de toluilen diisocianato (80 % de 2,4-isómero, 20 % de 2,6-isómero), la mezcla se agita nuevamente durante 15 segundos y se vierte en un cuenco de cartón. Después de 15 segundos comienza la espumación; el proceso ha terminado después de unos 120 segundos. Un breve endurecimiento a 80°C completa la reacción de fraguado. Se obtiene una espuma inicialmente de poros cerrados, que se puede romper fácilmente y después es elástica. Peso específico unos 35 kg/m³.

10 Ejemplo 9

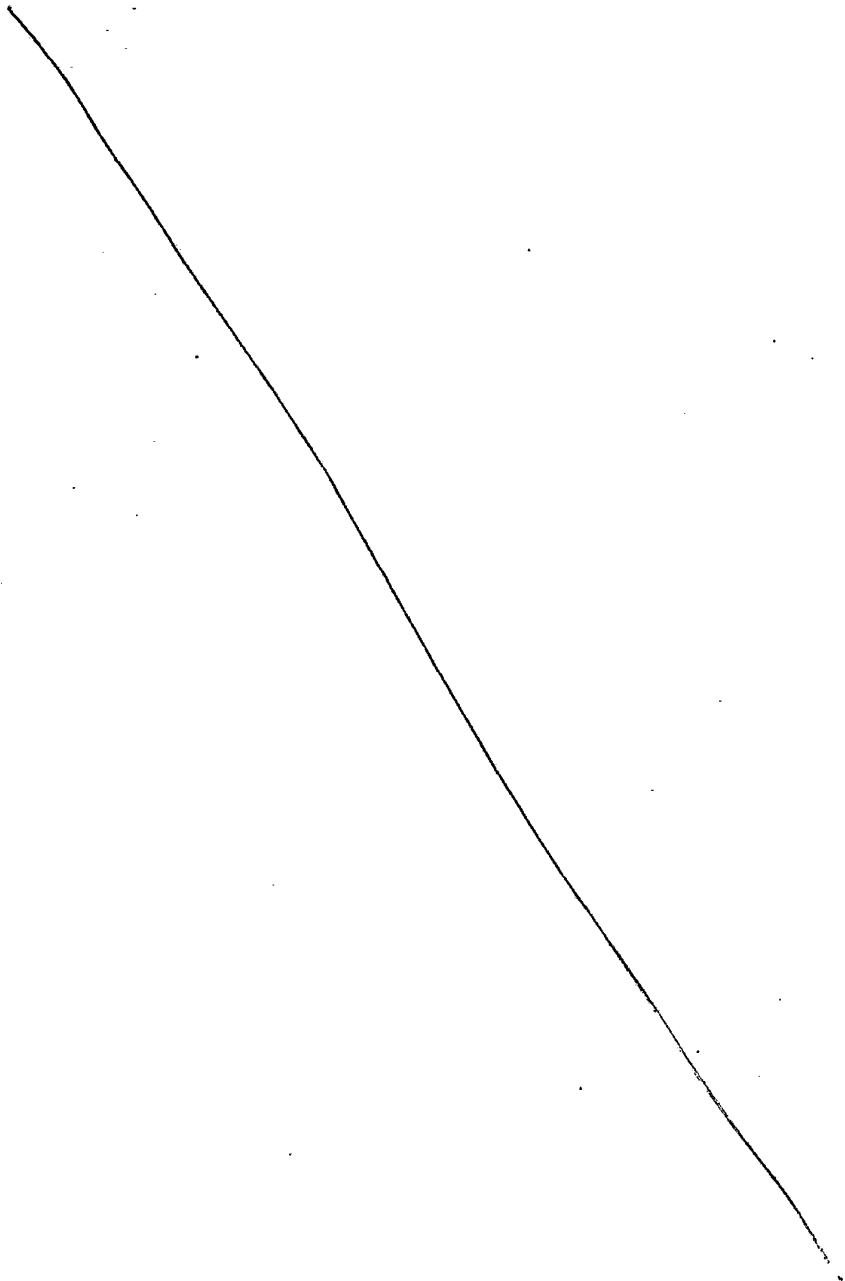
Una mezcla de 60 partes en peso de un óxido polipropilénico del índice OH 830 (iniciador trimetilolpropano), 40 partes en peso de un poliéter del índice OH 42 (iniciador trimetilolpropano/propilenglicol 3 : 1) de 90 % de óxido propilénico y 10 % de óxido etilénico, 1 parte en peso de un polímero de bloque de polisiloxano-óxido polialquilénico como estabilizador de espuma, 0,25 partes en peso de catalizador (2-aminopiridina/dilaurato de estaño dibutílico en proporción molar 1 : 1) y 10 partes en peso de monofluórtetrclorometano se mezcla íntimamente con 137 partes en peso de un poliisocianato, que se obtuvo por fosgenación de un producto de condensación industrial de anilina y formaldehído (31 % de NCO; $\eta_{25} = 320$ m Pa s) y se llena en una herramienta de metal calentada a 60°C.

25 La mezcla de materia prima espuma después de 34 segundos y fragua después de 17 segundos.

Llenando en exceso la herramienta con la mezcla de materia prima espumable se forma una pieza conformada de poliuretano con una piel exterior densa y un núcleo celular, principalmente en la zona del peso específico entre 0,2 hasta 0,8 g/cm³.

Descrita suficientemente la naturaleza del 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.

5

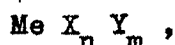


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano, caracterizado porque poliisocianatos, compuestos de alto peso molecular conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y, en caso dado, agentes prolongadores de cadena se hacen reaccionar en presencia de una combinación de catalizador de

5

A) 1 mol de un compuesto metálico de fórmula general



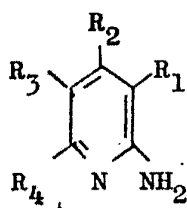
10 donde Me significa un metal (n+m)-valente, preferentemente del grupo secundario I., II., VII u VIII o del grupo principal IV. del sistema periódico de los elementos, X significa un resto hidrocarburo alifático con 1 a 18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 10 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono, 15 Y significa un resto carboxilato alifático, en caso dado llevando enlaces dobles olefínicos y/o grupos hidroxilo alcohólicos, con 2 a 18 átomos de carbono, o un resto enolato con 5 a 18 átomos de carbono, n representa un número entero entre 0 y 2 20 y m representa un número entero entre 0 y 4, bajo la limitación de que la suma (n+m) sea de 2 a 4,

y

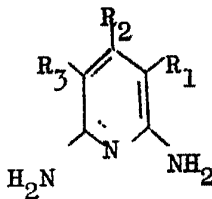
B) 0,5 a 5, preferentemente 1 a 3 moles de un compuesto aromático conteniendo como mínimo un átomo de nitrógeno como heteroátomo, que presenta como mínimo un grupo amino primario en la posición orto o bien en la posición para con respecto al heteroátomo. 25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente B se emplean aminas primarias

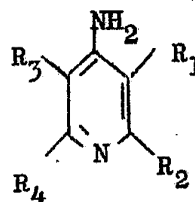
de fórmulas generales



(I)



(II)



(III)

5 donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aromático con 6 a 12 átomos de carbono o bien, en cada caso, dos de los restos R_1 a R_4 significa un anillo aromático condensado.

10 3.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ENE. 1977
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ
Firmado: L. Costa Fernández