

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



30 JUN 1978
CONCEDIDA

11	NUMERO	10	A1
21	-	459.330	
22	FECHA DE PRESENTACION	31-5-77	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
51	NUMERO				
	P 26 25 392.9		5.6.76		República Federal Alemana

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CARBOXILATOS DE POLIHIDROXILO BLOQUEADOS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Wolfgang Wellner, Hermann Gruber.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos compuestos orgánicos con grupos hidroxilo bloqueados, donde por la reacción de humedad se forman compuestos que llevan grupos hidroxilo libre, los compuestos obtenibles preferentemente según este procedimiento, así como un procedimiento para la preparación de poliuretanos, donde poliisocianatos y mezclas que llevan compuestos transformables hidrolíticamente en polioles se hacen reaccionar con agua.

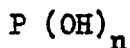
Como es sabido, los poliuretanos que se pueden obtener de polioles y poliisocianatos tienen amplios campos de aplicación. Por lo general transcurre la reacción de los componentes de partida, sin embargo, ya a temperatura ambiente tan rápidamente que las mezclas de reacción (sistemas de dos componentes) ya a temperatura ambiente no presentan ninguna estabilidad al almacenamiento digna de mención. Para la preparación de sistemas de un solo componente estables al almacenamiento se ha de eliminar la reactividad de los grupos isocianato y/o de los grupos hidroxilo mediante un bloqueo reversible.

Tales sistemas de un solo componente son, por ejemplo, las mezclas conocidas de compuestos polihidroxílicos y poliisocianatos con grupos isocianato bloqueados (véase, por ejemplo, POLYURETHANES, Chemistry and Technology, parte I, Interscience Publishers, 1962, página 8). Los compuestos con grupos bloqueados, reactivos con respecto a los grupos isocianato, son las oxazolidinas descritas, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 446 438. Las mezclas de poliisocianato y tales oxazolidinas representan sistemas almacenables a temperatura ambiente, que sólo después de la presencia de agua

(humedad del aire) dan sistemas que reaccionan bajo liberación de grupos hidroxilo y grupos amino a poliuretán-úreas. La obtención de estas uretanoxazolidinas se efectúa en una reacción de varias etapas a través de la etapa intermedia de las correspondientes N-hidroxiálquil-oxazolidinas, que se hacen reaccionar con poliisocianatos a las uretan-oxazolidinas. Aquí se pueden emplear como poliisocianatos también los prepolímeros que llevan grupos isocianato libres, en sí conocidos, a base de los compuestos polihidroxílicos usuales, utilizables en la química de los poliuretanos.

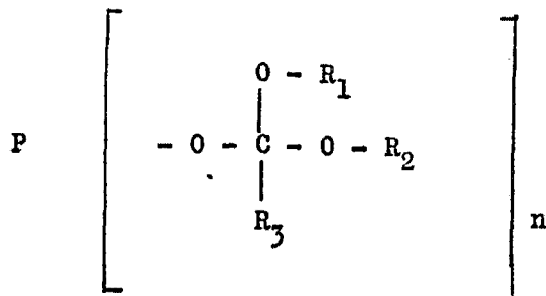
La presente invención tiene por cometido poner a disposición un procedimiento sencillo, que permita el bloqueo reversible de los compuestos polihidroxílicos usuales utilizables en la química de los poliuretanos. Este cometido se pudo solucionar mediante la invención descrita a continuación.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos con grupos hidroxilo, que bajo influencia de humedad forman compuestos polihidroxilo con grupos hidroxilo libre, caracterizado porque un mol de un compuesto de fórmula



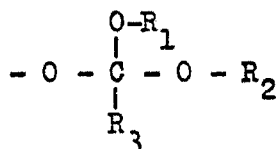
se hace reaccionar con $0,5n - 1$ moles de un éster de ácido ortocarboxílico, donde n representa un número entero de 2 a 8 y P significa un resto, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos hidroxilo de un compuesto polihidroxílico orgánico n -valente del peso molecular 90 - 10.000, y donde los grupos hidroxilo del compuesto polihidroxílico $P(OH)_n$, en cada caso, están separados entre sí por 3 miembros de cadena como mínimo.

Objeto de la invención son también los compuestos preferentes obtenibles según este procedimiento de fórmula



5 donde P y n tienen el significado arriba indicado, y R_1 y R_2 son restos iguales o diferentes y significan restos hidrocarburo alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono y R_3 significa hidrógeno o un resto, que, en su definición, corresponde a R_1 o bien R_2 .

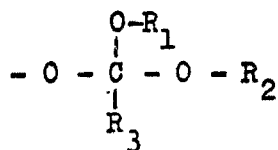
10 En el procedimiento según la invención arriba mencionado se forman compuestos orgánicos con agrupaciones en posición final de fórmula



15 donde R_1 , R_2 y R_3 tienen, preferentemente, el significado ya señalado. De estos compuestos que llevan grupos hidroxilo bloqueados en posición final se forman bajo la reacción de agua (humedad del aire) bajo disociación de R_1 -OH de bajo peso molecular y éster de ácido carboxílico R_3 -COOR₂, compuestos con grupos hidroxilo en posición final. Esto significa que las mezclas, que además de poliisocianato contienen compuestos
20 con los grupos finales mencionados, bajo ausencia de humedad,

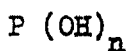
son estables al almacenamiento, al entrar humedad reaccionan bajo formación intermediaria de grupos hidroxilo a los correspondientes poliuretanos.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, también un procedimiento para la obtención de poliuretanos por reacción de poliisocianatos y compuestos orgánicos formadores de compuestos polihidroxílicos, que llevan grupos hidroxilo libres bajo la influencia de humedad, con agua, caracterizado porque como compuestos formadores bajo la influencia de humedad de compuestos polihidroxílicos que llevan grupos hidroxilo libre, se emplean aquéllos que contienen como mínimo dos restos de fórmula



donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado arriba indicado.

Los polioles a bloquear según la presente invención, de fórmula



muestran un peso molecular de 90 - 10.000, preferentemente 150 - 5.000. Según la presente invención, se pueden emplear compuestos polihidroxílicos arbitrarios, cuyos grupos hidroxilo estén separados entre sí como mínimo por 3, preferentemente como mínimo por 4 miembros de cadena. Bajo "miembros de cadena" se entenderán aquí, en primer lugar, los átomos de carbono y de oxígeno dispuestos entre los distintos grupos hidroxilo.

Ejemplos de compuestos polihidroxilo $P(OH)_n$ adecua-

dos son neopentilglicol, tetrametilenglicol, hexametiliglicol, octametiliglicol, 1,5-dihidroxihexano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol y los poliésteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos, llevando especialmente 2 a 8, preferentemente 2 a 4 grupos hidroxilo, poliéteres, politioéteres, poliésteres, poliacetatos, policarbonatos y poliésteramidas. Los polioles de bajo peso molecular mencionados en primer lugar, así como los poliésterpolioles y los poliéterpolioles mencionados en último lugar son preferentes.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente, trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estar insaturados, Como ejemplos de los mismos sean mencionados:

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumérico, ácidos grasos dímeros y

trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y 5 -(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), 10 trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear poliésteres de 15 lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaprónico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquéllos de clase en sí conocida y se obtie- 20 nen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos 25 epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consi- 30 deración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen,

por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 176 358 y 1 064 938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados 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), al igual que los poli-butadienos que llevan grupos OH.

Como poliacetales entran en consideración los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano, 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-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato o fosgeno.

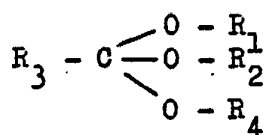
Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

El bloqueo según la presente invención de los mencionados compuestos polihidroxílicos es de lo más sencillo. Basta para ello calentar el compuesto polihidroxílico con un

éster de ácido ortocarboxílico a unos 80 - 200°C, preferentemente 100 - 150°C.

Esteres de ácido ortocarboxílico adecuados son, por ejemplo, aquéllos de fórmula

5



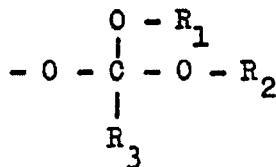
donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado ya indicado, y donde R_4 corresponde al significado de R_1 o bien R_2 .

10 Ejemplos de ésteres de ácido ortocarboxílico adecuados son el ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, ortoformiato de tributilo, ortoformiato de trihexilo, ortoacetato de trimetilo, ortoacetato de trietilo, ortoacetato de tributilo u ortohexancarboxilato de trimetilo. Con preferencia se emplea el ortoformiato de trietilo.

15 Por lo general se seleccionan las proporciones cuantitativas de los reactantes, de manera que en la mezcla de reacción, por grupo hidroxilo del compuesto polihidroxílico a bloquear se presenten 0,5 - 1 molécula del éster del ácido ortocarboxílico. Naturalmente también es posible emplear un exceso de éster de ácido ortocarboxílico, que a continuación
20 de la reacción según la presente invención se puede retirar destilativamente.

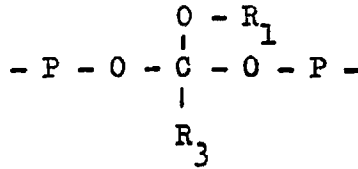
En la reacción de bloqueo según la presente invención se forman bajo disociación de alcohol R_4 -OH siempre compuestos, que, en la posición final, presentan la agrupación

25

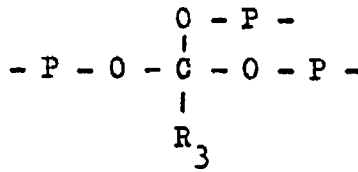


Especialmente al emplear cantidades en defecto de éster de ácido ortocarboxílico se presenta simultáneamente una reacción de prolongación de cadena o bien de reticulación bajo desarrollo de lugares de enlace de fórmula

5



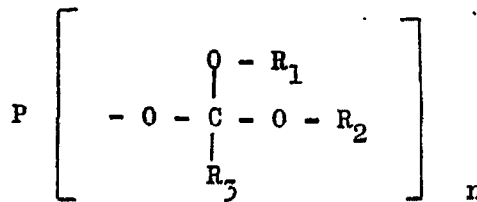
y



bajo disociación de R₂-OH y, en caso dado, R₁-OH.

10 Por lo tanto, especialmente al emplear polioles P (OH)_n de mayor funcionalidad, tienen preferencia para la amplia eliminación de la formación de productos de procedimiento demasiado altamente reticulados, unas proporciones cuantitativas equivalentes de los reactantes. En este empleo preferente de cantidades equivalentes de reactantes, se forman preferentemente compuestos de fórmula

15



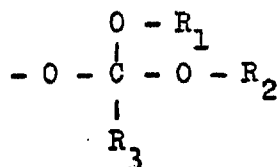
En estas fórmulas tienen P, R₁, R₂, R₃ y n los sig-

nificados ya indicados.

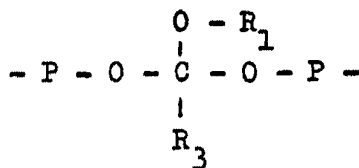
La reacción de bloqueo según la presente invención se puede realizar en presencia de disolventes inertes adecuados. Preferentemente se trabaja, sin embargo, sin disolvente.

5 Los productos secundarios (alcoholes de bajo peso molecular) disociados en la reacción de bloqueo de la presente invención, se retiran destilativamente de la mezcla de reacción. El desarrollo de la reacción de bloqueo se puede seguir cuantitativamente mediante determinación de la cantidad de los productos
10 secundarios separados por destilación.

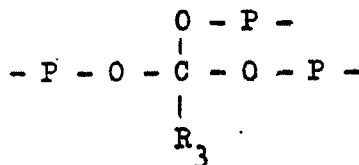
Tanto en las agrupaciones en posición final siempre presentes en los polioles bloqueados, de la fórmula



15 como también los lugares de enlace y de reticulación de fórmula



y



20 se disocian muy probablemente bajo la influencia de la humedad a los correspondientes compuestos que llevan grupos hidroxilo libres. En todos los casos se ha podido apreciar que los

compuestos bloqueados según la presente invención, que llevan las 3 agrupaciones mencionadas en último lugar, son estables con los poliisocianatos bajo ausencia de humedad, al introducirse humedad, sin embargo, reaccionan bajo desarrollo de poliuretanos.

En el procedimiento de la presente invención para la preparación de poliuretanos se mezclan, por lo tanto, los compuestos bloqueados según la presente invención con poliisocianatos, donde, además de los catalizadores aceleradores de la disociación hidrolítica de los grupos ortoéster, se pueden emplear simultáneamente los aditivos y agentes auxiliares usuales en la química de los poliuretanos.

En la preparación según la presente invención de los poliuretanos se seleccionan la clase y cantidad de los reactantes, de manera que la proporción molar entre grupos isocianato y la cantidad total de los compuestos hidroxilo alcohólicos, presentes después de la hidrólisis de los compuestos bloqueados, se encuentre entre 0,8 : 1 - 2 : 1, preferentemente 1 : 1 - 1,6 : 1. Además se ha de considerar que se disocian en la hidrólisis alcoholes monovalentes, es decir, que actúan como interruptores de cadena. Esto significa que en el procedimiento de la presente invención para la preparación de poliuretanos se emplean preferentemente poliisocianatos trifuncionales y de mayor funcionalidad, para compensar el efecto interruptor de cadena de los alcoholes monovalentes hidrolíticamente disociados. Especialmente al emplear un exceso de NCO aquí no es necesaria una compensación total, ya que al emplear un exceso de isocianato, además de la reacción NCO/OH, son posibles ulteriores reacciones de reticulación a través de grupos alofanato. Una compensación total del efec-

to interruptor de cadena de los alcoholes monovalentes disociados, exclusivamente a través de reacciones NCO/OH, estaría, como se aprecia fácilmente, dada sólo al emplear poliisocianatos como mínimo tetrafuncionales.

5 De hecho se ha apreciado, sin embargo, que también son suficientes triisocianatos al emplear un exceso de isocianato adecuado (porporción NCO/OH aproximadamente 1,5). Por la razón expuesta, es menos preferente el empleo de diisocianatos, si bien por el empleo de diisocianatos se pudiera compensar
10 el efecto interruptor de cadena por los alcoholes monovalentes disociados al emplear un correspondiente exceso de diisocianato por las reacciones secundarias a través de agrupaciones de alofanato.

Como poliisocianatos adecuados para el procedimiento
15 de la presente invención entran en consideración 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-
20 y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US
25 3.401.190), 2-4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, nafti-
30

len-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por 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 describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos 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 poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, 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 publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo 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 llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 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 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.

5 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.

10 Además de los representantes trifuncionales y de mayor funcionalidad de los poliisocianatos mencionados, tienen especial preferencia los prepolímeros que llevan grupos isocianato libres conocidos en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen por reacción de compuestos polihidroxílicos preferentemente como mínimo trifuncionales con cantidades en exceso de diisocianatos de la clase mencionada. En los
15 compuestos polihidroxílicos en que se basan estos prepolímeros de NCO se puede tratar tanto de polioles de bajo peso molecular, tal como, por ejemplo, trimetilolpropano, o también de poliéster- o bien poliéterpolioles de mayor peso molecular
20 de la clase ya mencionada.

La reacción entre los polioles bloqueados de la presente invención y el componente isocianato se efectúa por la reacción de agua, por ejemplo, humedad atmosférica sobre las mezclas que contienen los dos componentes. Aquí es sorprendente que, evidentemente, la hidrólisis de los polioles bloqueados
25 y su reacción a continuación con los grupos isocianato del componente poliisocianato se desarrolle más rápidamente que la reacción directa entre grupos isocianato y agua.

30 Esto se desprende de la reducida cantidad de las proporciones extraíbles de los poliuretanos, lo que permite

deducir que los polioles están incorporados en los poliuretanos
últimamente obtenidos, mientras en una reacción que se desarro
lla directamente entre los grupos isocianato y agua no se efec-
tuaría una fijación química de los polioles y éstos, por lo
5 tanto, habrían de ser extraíbles.

La disociación hidrolítica de los polioles bloquea-
dos según la presente invención se puede acelerar mediante el
empleo simultáneo de catalizadores ácidos, tales como, por
ejemplo, ácido p-toluenosulfónico o ácido fosfórico. Además
10 de estos catalizadores se pueden emplear en las mezclas para
la obtención según la presente invención de los poliuretanos,
los agentes auxiliares y aditivos usuales en la química de
los poliuretanos. Entre éstos se encuentran los catalizadores
aceleradores de la reacción NCO/OH, tales como, por ejemplo,
15 aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina,
N-metil-morfolina, N-etilmorfolina, 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-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina,
20 pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina,
N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -fenil-
etilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Como catalizadores entran además en consideración
las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se des-
criben, por ejemplo, en la patente alemana 1 229 290, por
25 ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-
tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran asimismo en consideración
las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquil-
30 amónicos además, los hidróxidos alcalinos, tales como fenola-

tos sódicos o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico.

5 Según la invención, también se pueden utilizar como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos del estaño, del zinc y del plomo.

10 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales del estaño(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II), y las dialquilestannosas de ácidos carboxílicos, tales como diacetato dibutilestannoso, dilaurato dibutilestannoso, maleato dibutilestannoso o diacetato dioctilestannoso.

15 Preferentemente se emplean para la reacción NCO/OH combinaciones de catalizadores ácidos aceleradores de la disociación catalítica de los polioles bloqueados con los catalizadores organometálicos mencionados como ejemplo. Los catalizadores se utilizan, por regla general, en cantidades de, en total, 0,001 hasta 10 % en peso.

20 Según la presente invención, se pueden emplear simultáneamente también aditivos tensioactivos. 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 o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

30 Según la presente invención, se pueden emplear ade-

más, simultáneamente, 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 conocida, tal como parafinas o alcoholes grasos
5 o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes o agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato o fosfato o polifosfato amónico, además, estabilizadores contra envejecimiento y los
10 agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga, tal como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos a emplear en caso dado simultáneamente según la presente invención, así como estabilizadores de la espuma, reguladores de
15 las células, retardadores de la espuma, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como de sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático y detalles sobre el empleo y modo de actuación de estos aditivos se describen en
20 Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

El procedimiento para la obtención de poliuretanos según la presente invención se puede realizar en presencia de
25 disolventes. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de lacas usuales, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, tolueno o xileno o bien las mezclas compuestas de tales disolventes.

Los ésteres de bajo peso molecular formados en la
30 disociación hidrolítica según la presente invención de los

5 polioles bloqueados de la presente invención muestran asimismo el efecto de un disolvente, que se evapora durante y/o después del endurecimiento químico de las mezclas empleadas en el procedimiento de la presente invención para la preparación de los poliuretanos.

10 El procedimiento de la presente invención para la obtención de poliuretanos se puede emplear especialmente para la preparación de películas, lacas, recubrimientos, masas de empaquetadura, agentes de impregnación o adhesivos para sustratos naturales o sintéticos. Los revestimientos o las películas se pueden aplicar desde las composiciones con o sin disolvente en forma permanente o soltable sobre un sustrato adecuado, tal como metal, vidrio, madera, material sintético, papel o cuero, en caso dado empleando simultáneamente facilitadores de la adhesión, tal como, por ejemplo, silanos.

15 Según la presente invención se explican con más detalle en los ejemplos de ejecución a continuación los polioles bloqueados, los procedimientos para su obtención y las combinaciones de los polioles bloqueados con poliisocianatos.

20 Ejemplo 1

Reacción de trietilenglicol y ortoformiato de trietilo.

Proporción molar 1 : 2.

25 En un matraz, dotado de dispositivos para la agitación, para la alimentación, calentamiento, y de un dispositivo de destilación, se introducen 100 g de trietilenglicol y 200 g de ortoformiato de trietilo. Después de calentar pasa a unos 110°C un destilado del margen de ebullición de 80 a 82°C. Hacia finales de la reacción se eleva la temperatura de reacción brevemente a unos 150°C, obteniéndose en total unos

60 g de destilado. La reacción ha terminado después de un total de una hora. El diol bloqueado se obtiene como residuo de destilación líquido, de color claro.

	Viscosidad del diol a 20°C:	aprox. 50 mPa.s
5	Viscosidad del producto de reacción a 20°C:	aprox. 10 mPa.s
	Composición del destilado	
	Etanol	aprox. 90 %
	Ortoformiato de trietilo	aprox. 6,5 %
10	Formiato de etilo	aprox. 3 %
	Sustancias desconocidas	aprox. 0,5 %

Ejemplo 2

Reacción de trietilenglicol y ortoformiato de trietilo.

Proporción molar: 1 : 1,8.

15 Forma de obtención como en el ejemplo 1.

Preparado: 100 g de trietilenglicol y 180 g de ortoformiato de trietilo.

Cantidad de destilado: aprox. 60 g.

Ejemplo 3

20 Reacción de trietilenglicol y ortoformiato de trietilo.

Proporción molar: 1 : 1.

Forma de obtención como en el ejemplo 1.

Preparado: 150 g de trietilenglicol y 150 g de ortoformiato de trietilo.

25 Cantidad de destilado: aprox. 85 g

Viscosidad del producto a 20°C: aprox. 845 mPa.s

Preparado: aprox. 150 g de polirol y 150 g de ortoformiato de trietilo.

Forma de obtención análogo al ejemplo 1.

Cantidad de destilado: aprox. 41 g.

5 La mezcla se calienta en el transcurso de 20 minutos a 123°C, a 80°C destila etanol, finalmente se aumenta la temperatura en la mezcla de reacción a unos 145°C. Duración del ensayo aprox. una hora.

Viscosidad del polirol de partida a 20°C: aprox. 1100 mPa.s

10 Viscosidad del producto de reacción a 20°C: aprox. 120 mPa.s

Ejemplo 7

Reacción de 1,4-bis-(2-hidroxietoxi)-benceno y ortoformiato de trietilo.

Proporción molar: 1 : 2

15 Preparado: aprox. 100 g de 1,4-bis-(2-hidroxietoxi)-benceno y 150 g de ortoformiato de trietilo.

Forma de obtención análogo al ejemplo 1.

Cantidad de destilado: aprox. 47 g.

20 La suspensión se calienta lentamente, a unos 83°C se forma una solución homogénea, a unos 103°C se destila etanol, finalmente se eleva la temperatura en la mezcla de reacción a unos 145°C. Duración del ensayo aproximadamente una hora.

Viscosidad del producto de reacción a 20°C: aprox. 70 mPa.s

Ejemplo 8

Reacción de trietilenglicol y ortoformiato de trimetilo.

Proporción molar: 1 : 1,8.

Preparado: 100 g de trietilenglicol y 127,5 g de ortoformiato
de trimetilo.

La forma de obtención no se puede realizar como en el ejemplo 1, ya que la reacción se desarrolla sólo en forma incompleta. Tiene éxito, por ejemplo, la siguiente modificación del método de obtención. La mezcla se calienta en el transcurso de 20 minutos a unos 110°C, después se mantiene durante otras 2 horas bajo reflujo. A continuación se obtiene un destilado del margen de ebullición desde 65 a 70°C.

Cantidad de destilado: aprox. 40 g .

Viscosidad del producto de reacción a 20°C: aprox. 10 mPas.

Ejemplo 9

100 g de polioliol bloqueado según el ejemplo 2

0,6 g de dilaurato de estaño dibutílico

0,12 g de ácido p-toluenosulfónico

470 g de una solución de un poliisocianato que lleva grupos isocianurato, obtenido por trimerización catalítica de una mezcla de 3 moles de 2,4-diisocianatotolueno y 2 moles de hexametildiisocianato; funcionalidad NCO media = 4; solución al 60 % en acetato de butilo; contenido en NCO de la solución= 10,5 %.

La mezcla se almacena durante 5 días, después se recubren placas de vidrio y chapas de acero con un espesor de película húmeda de 150 µm. Los recubrimientos secan a temperatura ambiente y una humedad relativa del aire de un 50 % después de 15 minutos secos al polvo y endurecen en forma clara y

libres de burbujas.

Dureza al péndulo según DIN 53 157 156 s después de 1 día
Profundización según Erichsen según
DIN 53 156 0,5 mm después de 1 día

- 5 Proporciones extraíbles con éter de las películas obtenidas:
aprox. un 0,3 %.

Ejemplo 10

- 100 g de poliol bloqueado según el ejemplo 5
0,2 g de dilaurato de estaño dibutílico
10 0,04 g de ácido p-toluenosulfónico
100 g de la solución de poliisocianato del ejemplo 9

- 15 La mezcla se almacena durante 5 días, después se
recubren placas de vidrio y chapas de acero con espesores de
película húmeda de 150 µm. Los recubrimientos están a tempera-
tura ambiente y una humedad relativa del aire de un 50 % se-
cos al polvo después de 3 1/2 horas y endurecen en forma clara
y libre de burbujas.

- | | | |
|---|--|---------|
| Propiedades de la película después de | 1 día | 12 días |
| Dureza al péndulo según DIN 53 157: | 35 s | 55 |
| 20 Profundización según Erichsen
según DIN 53 156: | 9,6 mm
(agrieta-
miento de
chapa) | 8,0 |

- 25 Las proporciones extraíbles con éter de las películas obteni-
das: aprox. un 6 %.

Ejemplo 11

100,0 g de poliol bloqueado según el ejemplo 2

5,0 g de dilaurato de estaño dibutílico

1,0 g de ácido fosfórico

5 1700,0 g de un poliisocianato ramificado, de alto peso molecular, obtenido de óxido polipropilénico-poliéterpoliol y 2,4-diisocianatotolueno: contenido en NCO = 3,5 %

Viscosidad a 20°C = aprox. 8000 nPa.s

10 Las películas de capa delgada endurecen a temperatura ambiente y una humedad relativa del aire de un 50 % en el plazo de 4 días libres de burbujas. La capacidad de almacenamiento de la mezcla de arriba a 50°C es superior a 1 mes.

Ejemplo 12

100 g de poliol bloqueado según el ejemplo 7

15 470 g de la solución de poliisocianato según el ejemplo 9.

Las películas preparadas de la mezcla almacenable están al secar a temperatura ambiente y una humedad relativa del aire de un 50 % secas al polvo después de 10 minutos y endurecen en forma clara y libre de burbujas.

20 Ejemplo 13

100,00 g de poliol bloqueado según el ejemplo 6

190,00 g de una solución al 75 % en acetato de etilo de un producto de reacción de 3 moles de 2,4-diisocianatotolueno y 1 mol de trimetilolpropano

25 0,20 g de dilaurato de estaño dibutílico

0,04 g de ácido p-toluenosulfónico.

Las películas obtenidas de la mezcla almacenable

endurecen a temperatura ambiente y una humedad relativa del aire del 50 % en forma clara y libres de burbujas.

Ejemplo 14

- 100,0 g de poliol bloqueado según el ejemplo 7
- 5 0,5 g de dilaurato de estaño dibutílico
- 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico
- 190,0 g del poliisocianato que contiene grupos biuret, obtenido de 3 moles de hexametildisocianato y 1 mol de agua; contenido en NCO = 22 %, funcionalidad NCO media = 3.
- 10 Los revestimientos preparados de la mezcla almacenable están secos al polvo después de unas 5 horas a temperatura ambiente y una humedad relativa del aire de un 50 %.

Ejemplo 15

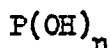
(Preparación de una masa de empaquetadura)

- 15 10,0 g de poliol bloqueado según el ejemplo 6
- 95,0 g del poliisocianato del ejemplo 11
- 105,0 g de éster de ácido alquilsulfónico ($C_{15}H_{31}-SO_3-C_6H_5$)
- 1,0 g de octoato de plomo (24 % de Pb)
- 0,2 g de ácido p-toluenosulfónico
- 20 12,0 g de ácido silícico altamente disperso
- 40,0 g de polvo de cloruro de polivinilo
- 5,0 g de dióxido de titanio
- 0,2 g de hollín
- 5,0 g de polvo de zeolita (tamiz molecular).
- 25 La masa de empaquetadura almacenable indicada endurece a temperatura ambiente y una humedad relativa del aire del 50 % en aproximadamente 1 mm por día. Dureza Shore A del material = 20.

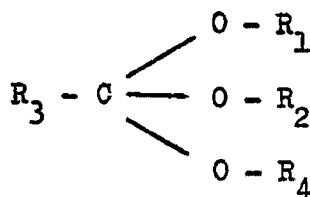
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de carboxilatos de polihidroxi-
lo bloqueados, formadores de compuestos polihidroxi-
licos con grupos hidroxilo libres por acción de humedad, ca-
racterizado porque se hace reaccionar 1 mol de un compuesto
5 polihidroxi-lico de fórmula general:



en la que n representa un número entero comprendido entre 2 y
8 y P significa un resto procedente de la eliminación de los
grupos hidroxilo de un compuesto polihidroxi-lico orgánico n
10 valente de peso molecular comprendido entre 90 y 10.000, donde
los grupos hidroxilo están separados en cada caso por, como
mínimo 3 miembros de cadena, con 0,5n a 1n moles de un éster
de ácido ortocarboxílico de fórmula general



15 en la que R₁, R₂ y R₄ iguales o diferentes significan un res-
to de hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono, R₃
significa hidrógeno o un resto correspondiente a R₁, R₂ y R₄,
bajo calentamiento de la mezcla reaccional.

2.- Procedimiento para la obtención de carboxilatos
20 de polihidroxi-lo bloqueados, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, - 3 JUN. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZÁLEZ AGUIRRE Y PARRAS
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

R97