

- 6 MAYO 1978

ES

11

21

22

NUMER. **462526**

A1

FECHA DE PRESENTACION

21.9.77



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

<b>30</b> PRIORIDADES:		
<b>31</b> NUMERO	<b>32</b> FECHA	<b>33</b> PAIS
725.229	22.9.76	Estados Unidos
<b>47</b> FECHA DE PUBLICIDAD	<b>51</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL	<b>62</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
<b>54</b> TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN URETANO		
<b>71</b> SOLICITANTE (S)		
ABBOTT LABORATORIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
14th Street & Sheridan Road North Chicago, Illinois 60064 Estados Unidos-		
<b>72</b> INVENTOR (ES)		
Daniel S. Raden, estadounidense.		
<b>73</b> TITULAR (ES)		
<b>74</b> REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UJEGIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCION

1 El uso de cantidades catalíticas de pentametildipro-  
pilentriamína provoca la formación de enlaces uretano. Su  
desusada actividad y propiedades hacen que el nuevo compues-  
5 to sea muy útil en la manufactura de poliuretanos flexibles  
y rígidos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 Los poliuretanos están encontrando cada vez más apli-  
cación industrial. Se ha descubierto que los dos componentes  
principales necesarios para formar los polímeros de uretano,  
a saber el poliisocianato y el compuesto polihidroxilado, no  
son los únicos materiales que afectan a las propiedades físi-  
cas finales del polímero. Estas propiedades, aspecto, olor,  
etc, también son frecuentemente afectadas por el cataliza-  
15 dor utilizado para la reacción de polimerización.

Muchos de los catalizadores utilizados actualmente  
son monoaminas terciarias. Entre éstos se encuentran la N,N,  
N',N'-tetrametiletildiamina, la trietilamina, la N,N-dime-  
20 tilciclohexilamina y la N-metilmorfolina, que han demostra-  
do su utilidad solas o en mezclas entre sí o con otros cata-  
lizadores. Sin embargo, el uso de estos materiales ha dismi-  
nuido algo debido a su baja presión de vapor y a los desagra-  
dables olores que resultan de ello. Estas aminas terciarias  
25 producen olores objetables en la espuma formulada así como  
en el laboratorio o fábrica.

Ahora se ha encontrado que pueden obtenerse excelen-  
tes resultados catalíticos para las polimerizaciones de ure-  
tano mediante el uso de un catalizador a base de una triami-  
na terciaria.

30 Por lo tanto, esta invención se refiere al procedi-

1 miento de preparación de uretanos utilizando N,N,N',N',N"-  
pentametildipropilentríamina (denominada en lo que sigue  
PDT) en proporciones comprendidas entre 0,02 y 4,0 % del pe-  
so de dicho poliol.

5 La PDT puede prepararse por el método de Marxer y  
Miescher [Helv.Chim.Acta, 34, 927 (1951)]. El nuevo cataliza-  
dor funciona como la mayoría de los otros catalizadores de  
poliuretano pero presenta numerosas ventajas sobre muchos de  
ellos: es un material relativamente barato; solo se requieren  
10 pequeñas cantidades para obtener la acción catalítica deseada;  
es prácticamente inodoro y fácilmente miscible y compatible  
con la mayor de los otros aditivos de las formulaciones de  
espuma de poliuretano comúnmente utilizados para conseguir  
propiedades especiales, es decir, otros catalizadores amíni-  
cos, polioles, agentes espumantes, agentes tensoactivos, pig-  
mentos, colorantes, etc.

15 Además de las características enumeradas, el catali-  
zador utilizado en la nueva formulación produce unos tiempos  
de subida y endurecimiento altamente interesantes: provoca  
20 la reacción del uretano a una velocidad suficientemente pe-  
queña para garantizar una espuma o estructura celular sustan-  
cialmente uniforme y homogénea pero al mismo tiempo es sufi-  
cientemente rápido para que su uso sea adecuado en el equipo  
de procesado que opera de forma continua.

25 En una realización general, el uretano se forma com-  
binando el poliol deseado con el nuevo catalizador. En la ma-  
yoría de los casos, esta mezcla es estable y puede ser alma-  
cenada durante periodos prolongados de tiempo; también puede  
30 contener otros aditivos frecuentemente empleados en la manu-  
factura de espumas de uretano, especialmente agentes espuman-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

tes, agentes tensoactivos u otros catalizadores. Sin embargo, es preferible no agregar pigmentos y/o colorantes si se pretende almacenar esta mezcla durante algún tiempo. Los expertos en este campo observarán que, utilizando ciertos poliolos, los aditivos de cualquier tipo reducen drásticamente la posibilidad de almacenamiento. Después la mezcla se combina en la forma habitual con el poliisocianato seleccionado en una operación discontinua que implica preferiblemente un periodo de agitación comprendido entre 5 y 30 segundos o en una operación continua. Esta operación se realiza habitualmente a la temperatura ambiente pero puede realizarse entre 0 y 40°C.

Para ilustrar el procedimiento general anterior, remitimos a las siguientes realizaciones específicas que, sin embargo, no limitan la invención en ningún aspecto.

EJEMPLOS 1 y 2

A una mezcla de 50 partes de un poliol (Spore), polioxipropilenglicol de funcionalidad  $f = 4,4$  (vendido por Dow Chemical Co. con el nombre de Voranol<sup>®</sup> 490), 0,75 partes de un agente tensoactivo a base de un copolímero de silicona-glicol (vendido por Dow Corning Corp. como DC-195), 18,25 partes de triclorofluormetano y la cantidad de PDT indicada más adelante, se añaden 63,3 partes de una mezcla de poliisocianatos aromáticos con un contenido medio en isocianato del 31,5 % (vendida por Mobay Chemical Co. con el nombre de Mondur<sup>®</sup> MR). Este lote se mezcla durante 10 segundos a 1000 rpm y se vierte en un envase de helados de 1 galón (3,78 litros) donde se deja subir libremente. Las características de procesado para las dos proporciones de catalizador se encuentran en la Tabla I. En ambos casos, se

POOR  
QUALITY

1 obtiene una espuma rígida inodora con propiedades físicas iguales o superiores a las de las espumas preparadas con los catalizadores anteriormente conocidos.

5 TABLA I

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>
Proporción de catalizador, partes	3,2	1,6
Altura de subida final, pulgadas	5,6 (14,2)	5,7 (14,5)
Tiempo de iniciación, segundos	28	45
Tiempo de subida, segundos	64	100
10 Tiempo de espumado, segundos	36	55
Índice de reactividad	0,56	0,55
Velocidad máxima de subida, pulgadas/min. (cm/min.)	11,8 (40,0)	8,4 (21,3)
Tiempo para alcanzar la velocidad máxima de subida, segundos	55	78
15 Índice de velocidad	0,75	0,60
Velocidad de aumento específica, minutos <sup>-1</sup>	2,11	1,47.

20 Cuando el catalizador anterior se sustituye por 1,6 partes de N,N-dimetilciclohexilamina (Me<sub>2</sub>CHA), el tiempo de subida es de 115 segundos, el tiempo de espumado es de 63 segundos, el tiempo para alcanzar una velocidad máxima de subida es de 95 segundos y la velocidad de subida específica es solamente 1,35.

EJEMPLOS 3 y 4

25 Se prepararon formulaciones para espumas flexibles respectivamente con bajo y alto contenido en agua, de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, utilizando las cantidades de ingredientes indicadas a continuación. La Tabla II también muestra las características de procesado. El polirol utilizado es un polioxipropilentriol con un peso molecular promedio de 3000 (vendido por Dow Chemical Co. con el nombre de Voranol

30

1 3000); el agente tensoactivo es un copolímero de silicona  
no hidrolizable (vendido por la Union Carbide Co. con el  
nombre de L-540). Otros componentes son la PDT antes des-  
5 crita, octoato estannoso y toluendisocianato (TDI) al índi-  
ce de isocianato indicado. Con fines comparativos, también  
están mostradas las mismas formulaciones utilizando trietilen  
diamina en forma de solución al 33 % en dipropilenglicol  
(vendida por Air Products & Chemicals, Inc. con el nombre  
de Dabco <sup>®</sup> 33 LV). Todas las partes se dan en peso.

10

TABLA II

	<u>Ejemplo 3</u>		<u>Ejemplo 4</u>	
CP 3000, partes	100	100	100	100
L-540, partes	1,4	1,4	1,2	1,2
Agua, partes	2,5	2,5	4,8	4,8
15 33 LV, partes	-	0,35	-	0,30
PDT, partes	0,35	-	0,30	-
Octoato estannoso, partes	0,28	0,28	0,27	0,27
Índice de TDI	105	105	113	113
20 Altura de subida final, pul- gadas (cm)	4,65 (11,8)	5,0 (12,7)	9,0 (22,9)	9,6 (24,4)
Tiempo de iniciación, seg.	23	25	23	24
Tiempo de subida, segundos	108	125	68	80
Tiempo de espumado, seg.	85	100	45	56
Índice de reactividad	0,79	0,80	0,66	0,70
25 Velocidad de subida máxima, pulgadas (cm)/min.	4,9 (12,4)	3,4 (8,6)	14,6 (37,1)	13,3 (33,8)
Tiempo para alcanzar la ve- locidad de aumento máxi- mo, segundos	40	67	47	42
Índice de velocidad	0,16	0,42	0,53	0,50
30 Velocidad de subida especí- fica, minutos	1,05	0,68	1,62	1,38

1                    Cuando se utiliza una proporción de 0,02 % de PDT  
en lugar del 0,3 % anterior con 0,2 % de octoato estannoso,  
se obtienen espumas similares a las anteriores.

EJEMPLOS 5-7

5                    En las formulaciones indicadas en la Tabla III, se  
procesan varios polioles, poliisocianatos, agentes espumantes  
y agentes tensoactivos para formar espumas rígidas utilizando  
el nuevo catalizador PDT. Las mismas formulaciones se proce-  
san también con un catalizador convencional, Me<sub>2</sub>CHA y se  
10                   comparan las características físicas. Los polioles utiliza-  
dos son el Voranol 490 anterior, Voranol 450 y Voranol 350,  
ambos polioxipropileno-polioles a base de sacarosa (f = 8; ín-  
dices de OH 450 y 350 respectivamente) y Voranol 360, un  
poliéterpoliol (índice de OH, 350-370), todos ellos vendidos  
15                   bajo las denominaciones dadas por Dow Chemical Co. Los agen-  
tes tensoactivos utilizados son similares a los empleados  
en los Ejemplos 1 y 2; los agentes espumantes son CCl<sub>3</sub>F o  
agua y un retardante de la llama, un éster fosfónico termi-  
nado en hidroxilo (vendido por Stauffer Chemical Co., con  
20                   el nombre de Fyrol <sup>®</sup> 6). Los poliisocianatos son la mezcla  
aromática indicada anteriormente o polimetilpolifenilisocia-  
nato (f = 2,7; contenido medio en NCO 31,5 %; vendido por  
Upjohn Co. con el nombre de PAPI <sup>®</sup>) a los índices indicados  
a continuación. En un caso, se utilizó dilaurato de dibutil-  
25                   estaño (DBTDL) como co-catalizador. En la siguiente tabla se  
encuentran las propiedades halladas después de procesar las  
formulaciones de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2; las dimen-  
siones son las utilizadas en los ejemplos anteriores.

TABLA III

EJEMPLO 5

1

5

10

15

20

25

30

RN-490, partes		100
DC-195, partes		1,5
CCl <sub>3</sub> F, partes		36,5
Mondur MR, índice		109
Amina		
Catalizador		1,6
Catalizador	PDT	Me <sub>2</sub> CHA
Tiempo de cremado	50	25
Tiempo de subida	160	180
Tiempo exento de pega- josisidad	155	180
Densidad	2,0	2,2
Friabilidad	46	48

EJEMPLO 6

RS-450, partes		71,4
RS-350, partes		28,6
Fyrol-6, partes		33,9
PAPI, índice		105
DC-195, partes		3,25
Amina		
Catalizador, partes		1,4
DBTDL, partes		0,325
CCl <sub>3</sub> F, partes		45,6
Catalizador	PDT	Me <sub>2</sub> CHA
Tiempo de cremado	18	25
Tiempo de subida	150	225
Tiempo exento de pega- josisidad	160	285

TABLA III (continuación)

EJEMPLO 6

Catalizador	PDT	Me <sub>2</sub> CHA
Densidad	1,8	1,9
Friabilidad	26	28

EJEMPLO 7

RH-360, partes	100
DC-193, partes	0,94
Agua, partes	0,625
Mondur MR, índice	102,5
Amina	
Catalizador, partes	0,94

Catalizador	PDT	Me <sub>2</sub> CHA
Tiempo de cremado	60	70
Tiempo de subida	240	240
Tiempo exento de pegajosidad	-	-
Densidad	9,3	9,1
Friabilidad	5,5	7,1

De los resultados anteriores se deduce que con cantidades muy pequeñas del nuevo catalizador se consiguen resultados excelentes. En todos los casos en que se utiliza PDT como catalizador, la espuma de uretano formada presenta propiedades físicas sustancialmente iguales a las conseguidas cuando se utilizan los catalizadores de la técnica anterior; sin embargo, la PDT presenta sobre los otros catalizadores la ventaja de que la espuma carece de olores amínicos en su conjunto o en una superficie recién cortada. Así ocurre a niveles de PDT de hasta el 4 % en peso sobre la cantidad de polirol utilizada. En la mayor parte de los

1 catalizadores conocidos anteriormente, solamente unas pro-  
porciones menores de catalizador producen superficies de  
corte inodoras. El nuevo catalizador funciona bien en pre-  
5 sencia o ausencia de otros catalizadores y/o de agentes  
espumantes y puede ser utilizado igualmente bien en formula-  
ciones destinadas a espumas rígidas, semi-rígidas o flexibles.

Aunque puede utilizarse más del 4 % de PDT, no se  
consigue ninguna ventaja con ello ya que desde el punto de  
10 vista combinado catalítico y económico, con cantidades de  
0,5 a 2 % se obtienen resultados excelentes.

Como saben los expertos en este campo, las espu-  
mas flexibles normalmente se preparan en presencia de un  
compuesto orgánico de estaño. Estos compuestos de estaño  
15 son muy conocidos, a saber, sales de estaño de ácidos gra-  
sos como octoato estannoso, oleato estannoso, acetato estan-  
noso y similares. Otras formulaciones de espuma utilizan sa-  
les de estaño tetravalente tal como dilaurato de dibutiles-  
taño. Habitualmente, los catalizadores de estaño se emplean  
20 en proporciones de 0,05 a 1,5 % en peso, calculado sobre el  
peso del polirol utilizado.

También se conocen numerosos agentes espumantes que  
se utilizan en diversas proporciones que dependen del tama-  
ño de celdilla deseado en el producto final. El más económi-  
25 co de estos agentes es el agua pero frecuentemente se utili-  
zan alcanos halogenados de cadena corta, conteniendo cloro  
y/o flúor, solos o en combinación con agua. Los agentes es-  
pumantes se emplean con frecuencia en proporciones que pue-  
den llegar hasta el 50 % del peso del polirol.

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

REIVINDICACIONES

1  
5  
1. Un procedimiento de preparación de un uretano que consiste esencialmente en efectuar la reacción de polimerización entre un poliol y un poliisocianato en presencia de N,N,N',N',N"-pentametildipropilentriamina, siendo utilizada esta triamina en una proporción comprendida entre 0,02 y 4,0 % del peso de dicho poliol.

10  
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la triamina citada se emplea en una proporción de 0,5 a 2,0 %.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la mezcla de reacción también contiene un agente espumante.

15  
4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el agente espumante es agua.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el agente espumante es CCl<sub>3</sub>F.

20  
6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, para la preparación de uretano que utiliza como co-catalizador un compuesto orgánico de estaño.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde dicho compuesto de estaño es dilaurato de dibutil-estaño.

25  
8. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde dicho compuesto de estaño es un diacilato estannoso.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN URETANO.

1

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

5

Madrid, 21 Septiembre 1977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

