

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

6 NOV. 1978

ES

11	NUMERO
21	469.600
22	FECHA DE PRESENTACION
	9 Mayo 1978

© A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

Δ1 469.600 781201 C 08G 18/24

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	795.496		10-5-1977		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G18/18, 18/24/E04B1/74		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO RIGIDA"

71	SOLICITANTE (S)
	M&T CHEMICALS INC. (M&T Case 1217)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	22 Gate House Road, Stamford, Connecticut, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
	James Franklin Kenney y Kenneth Treadwell

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-68.837)

jga

POOR QUALITY

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la preparación de espumas de poliuretano rígidas. La invención se refiere además a la preparación de espumas de poliuretano rígidas utilizando ciertos compuestos de diorganoestaño en combinación con una amina terciaria como catalizadores de gel con la finalidad de retardar la iniciación de la reacción de polimerización. Este retardo es ventajoso en muchas aplicaciones de uso final.

5

10

Se pueden preparar espumas de poliuretano rígidas utilizando una diversidad de métodos bien conocidos. En algunos casos, es deseable preparar la espuma en el propio lugar en que vaya a emplearse. Se pueden aplicar espumas de poliuretano rígidas a la superficie exterior de un depósito de almacenamiento para proporcionar aislamiento, al tejado de un edificio o entre las paredes interior y exterior de un edificio. La espuma de uretano puede aplicarse por pulverización. La espuma de poliuretano pulverizada in situ es económicamente atractiva debido a la facilidad de aplicación por pulverización. Para estas aplicaciones es sumamente preferido emplear un sistema de dos componentes, uno de los cuales es un isocianato polifuncional tal como polimetilen-polifenil-isocianato. El segundo componente contiene el polioliol, catalizador de gel y agente de expansión junto con cualesquiera modificadores o aditivos. Usualmente se incluye un agente tensioactivo tal como un polímero de siloxano para conseguir una estructura uniforme de las celdillas en la espuma final. El segundo componente se emplea a menudo como mezcla previamen-

15

20

25

30

1 te envasada que se prepara semanas o incluso meses antes de hacerla reaccionar con el isocianato.

Los compuestos de organoestaño son típicamente catalizadores muy activos para la reacción de los isocianatos con los polioles. A menudo, la reacción es tan rápida que la formulación líquida empleada para preparar la espuma se vuelve demasiado viscosa para fluir a todas las partes del molde u otro recipiente en el que se vierta. Cuando se produce un llenado incompleto del molde, la forma de la espuma final no coincide con la del molde u otro recipiente en el que se haya formado, y el artículo de espuma tiene que rechazarse frecuentemente por esta razón. El valor de la espuma rígida de uretano como material aislante se ve considerablemente reducido si la espuma no llena por completo el espacio entre las paredes interior y exterior de un edificio o de un recipiente, empleado para mantener la temperatura de un sólido o líquido que se almacene en el mismo por inhibición de la transmisión del calor.

Un objetivo de esta invención es retardar el tiempo de formación de crema de las espumas de poliuretano rígidas preparadas utilizando la combinación de un compuesto de organoestaño tetravalente y una amina terciaria como catalizador de gel. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que este objetivo puede alcanzarse utilizando ciertos compuestos de diorganoestaño que contienen azufre como uno de los componentes del catalizador de gel.

1 PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESPUMAS DE POLIURETANO RIGI-
DAS UTILIZANDO CATALIZADORES LATENTES

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Esta invención proporciona un método para alar-
gar el tiempo de formación de crema durante la prepara-
ción de poliuretanos celulares rígidos por reacción de un
poliol que contiene al menos dos átomos de hidrógeno acti-
vo por molécula, como se determina por el método de Zere-
10 witinoff, con un isocianato polifuncional, conduciéndose
la reacción en presencia de un agente de soplado, un agen-
te tensioactivo y una cantidad eficaz de un catalizador
de gel latente constituido esencialmente por un compuesto
de diorganoestaño representado por una fórmula selecciona-
15 da entre el grupo constituido por $R^1R^2SnS_x$, $R^1R^2Sn(SCN)_2$,
 $(R^1R^2SnSCN)_2S_x$ y $(R^1R^2SnSCN)_2O$ y una amina terciaria de
la fórmula $R^3R^4R^5N$ o una amina terciaria heterocíclica,
donde R^1 y R^2 se seleccionan individualmente entre el gru-
20 po constituido por alcohol que contiene de 1 a 20 átomos
de carbono, cicloalcohol, arilo, aralcohol y alcarilo,
 R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan individualmente entre el grupo
constituido por alcohol que contiene de 1 a 20 átomos de
25 carbono, hidroxialcohol que contiene de 2 a 4 átomos de
carbono, cicloalcohol, arilo, aralcohol y alcarilo, y
 x es un número entero de 1 a 4 y en el que la concentra-
ción de dicho compuesto de diorganoestaño es de 0,1 a 10
partes en peso por cada 100 partes de dicho polialcohol y
30 la concentración de dicha amina terciaria o amina terciaria-

1 ria heterocíclica es de 0,1 a 4 partes en peso por cada
100 partes de poliol.

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESPUMAS DE POLIURETANO RIGIDAS
UTILIZANDO CATALIZADORES LATENTES

5

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El compuesto de diorganoestaño que constituye un
componente de los presentes catalizadores es un sulfuro o
10 diticionato de diorganoestaño, sulfuro de bis(tiocianato-
-diorganoestaño) ó un óxido de bis(tiocianato-diorganoesta
ño).

Los dos grupos hidrocarbonados de los presentes
compuestos de diorganoestaño, representados por R^1 y R^2 en
15 la fórmula que antecede, pueden ser alcoholo que contiene
de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholo, arilo (particu
larmente fenilo), aralcoholo o alcarilo. Las porciones al-
coholo de los grupos aralcoholo y alcarilo contienen de 1
a 12 átomos de carbono y la porción arilo es preferiblemen
20 te fenilo. Como los compuestos de organoestaño más fácil-
mente asequibles son aquéllos en los que R^1 y R^2 de las fór
mulas que anteceden son ambos metilo, butilo, octilo o fe-
nilo, se deberían preferir estos compuestos para uso en los
precursores de esta invención. Debe entenderse que R^1 y R^2
25 pueden ser idénticos o diferentes.

La concentración óptima del componente de diorga-
noestaño de los presentes catalizadores estará determinada
por cierto número de factores que incluyen la reactividad
30 del polialcohol y el isocianato y los tiempos de formación

1 de crema y de subida de la espuma. Convencionalmente, esta
concentración es de 0,1 a 10 partes en peso para 100 partes
de polialcohol, preferiblemente de 0,1 a 5,0 partes.

El compuesto de diorganoestaño se emplea en com-
binación con las aminas terciarias utilizadas convencional-
5 mente como catalizadores de gel en las formulaciones de es-
pumas rígidas. Las aminas adecuadas incluyen dimetiletanol-
amina, N-etil-morfolina y trietilen-diamina. La concentra-
ción de amina es preferiblemente de 0,1 a 4 partes en peso
por 100 partes de polioliol. Como se ha descrito previamente,
10 el componente de amina terciaria puede contener tres grupos
hidrocarbonados monovalentes unidos a un átomo de nitrógeno.
Estos grupos hidrocarbonados se representan por R^3 , R^4 y R^5
en la fórmula que antecede. Alternativamente, dos de los
átomos de carbono unidos al átomo de nitrógeno pueden for-
15 mar parte del mismo grupo hidrocarbonado divalente de tal
modo que el anillo resultante contiene 5 ó 6 átomos, uno
de los cuales es el átomo de nitrógeno. El anillo puede
contener también otro heteroátomo tal como oxígeno, nitró-
geno o azufre. Opcionalmente, pueden estar presentes en el
20 anillo uno o más enlaces dobles, como ocurriría para com-
puestos tales como piridina. La N-etil-morfolina, una ami-
na terciaria, contiene un anillo de 6 miembros constituido
por 4 átomos de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de
nitrógeno. En este caso, el anillo no contiene ningún pun-
25 to de insaturación.

Las aminas terciarias empleadas convencionalmente
como catalizadores para la preparación de espumas de poliu-
retano rígidas incluyen trietilamina, dimetiletanolamina,
30 bis(dimetilaminoetil)éter, tetrametilbutanodiamina, tetra-

1 metiletildiamina, dimetilpiperazina, trimetilaminoetilpi
perazina, N-metildiciclohexilamina, N-ciclohexilmorfolina,
N-(2-hidroxietil)ciclohexilamina, N-(2-cianoetil)ciclohexi
lamina, N-(3-aminopropil)ciclohexilamina y N-fenilciclohe-
xilamina.

5 Además del polioliol, uno de los presentes compues-
tos de diorganoestaño y una amina terciaria, el precursor
contiene con frecuencia un agente tensioactivo y un agente
de expansión que hierve o se descompone a las temperaturas
altas producidas durante la reacción polialcohol-isociana-
10 to para dar un producto gaseoso que forma burbujas que que-
dan atrapadas dentro de la mezcla reaccionante de polioliol-
isocianato. Entre los agentes de expansión preferidos se
encuentran los hidrocarburos fluorados que contienen cloro,
que hierven desde 35 a aproximadamente 90°C. El agente ten-
15 sioactivo es preferiblemente un copolímero de siloxano-óxi-
do de alcoholeno y está presente en una cantidad que va des-
de 1 a aproximadamente 5 partes en peso por 100 partes de
polioliol.

Los presentes catalizadores de gel latentes son
20 adecuados para uso con sustancialmente la totalidad de los
polialcoholen-polioliol e isocianatos polifuncionales cono-
cidos empleados convencionalmente para preparar espumas de
poliuretano rígidas. Los polialcoholen-polioliol adecuados
son líquidos que exhiben típicamente un peso molecular me-
25 dio comprendido entre 500 y 5000 e incluyen poliéteres, po-
liésteres y poliamidas, alcoholenglicoles, polimercaptanos
y poliaminas, todos los cuales contienen hidroxilos. Estos
polialcoholen-polioliol exhiben grupos hidroxilo activos,
30 primarios o secundarios. La clase de poliéteres o poliéste

1 res que contienen hidroxilo incluye glicéridos de ácidos grasos que tienen índices de hidroxilo comprendidos entre 50 y 75, tales como aceite de ricino, aceite de ricino h₂drogenado y aceites naturales "soplados".

5 Los poliéteres terminados en hidroxilo, un tipo preferido de polialcoholen-poliol, incluyen polialcoholen-glicoles, p.ej. polietilenglicoles y polipropilenglicoles. El peso molecular de estos compuestos está comprendido preferiblemente entre aproximadamente 200 y 5000.

10 Un tipo de poliéter que es particularmente preferido para espumas de poliuretano rígidas se obtiene por polimerización de óxido de propileno en presencia de sacarosa u otro compuesto que contiene al menos tres grupos hidroxilo. El producto resultante exhibe la polifuncionalidad requerida para conseguir la reticulación característica de las espumas de poliuretano rígidas.

15 Los poliésteres terminados en hidroxilo, un segundo tipo de polialcoholen-poliol, pueden obtenerse por la reacción de esterificación-condensación de los ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos con glicoles, trioles o mezclas de los mismos, en proporciones tales que la mayor parte o la totalidad de las cadenas de polímero resultantes contengan grupos hidroxilo terminales. Ácidos carboxílicos dibásicos adecuados para preparar poliésteres incluyen ácidos alifáticos y aromáticos tales como los ácidos adípico, fumárico, sebácico y los ácidos ftálicos isómeros. El ácido se hace reaccionar con un compuesto polihidroxilado tal como etilenglicol, dietilenglicol o trimetilolpropano, entre otros.

30 Los isocianatos polifuncionales utilizados para

1 preparar espumas de poliuretano rígidas incluyen tanto po
liisocianatos como poliisotiocianatos. Si bien la inven
ción se describe con referencias específicas a la reacción
de ciertos isocianatos polifuncionales, es genéricamente
aplicable a la reacción de cualquier compuesto que conten
5 ga más de dos radicales $-N = C = G$ donde G es oxígeno o
azufre. Los compuestos comprendidos dentro de esta defini
ción genérica incluyen poliisocianatos y poliisotiocianatos
de la fórmula $R(NCH)_x$ en la que el valor medio de x es ma
yor que 2, preferiblemente de 2,1 a 3,0. R puede ser alco
10 hileno, alcoholeno sustituido, arileno, arileno sustituido
u otro radical hidrocarbonado polivalente que pueda conte
ner opcionalmente uno o más enlaces aril- NCG y uno o más
enlaces alcohol- NCG .

Los isocianatos adecuados incluyen los subproduc
15 tos polifuncionales obtenidos durante la preparación de
los toliben-diisocianatos isómeros. El polimetilen-polife
nil-isocianato es un ejemplo de tal subproducto. Los tri
isocianatos obtenidos por reacción de 3 moles de un arilen
-diisocianato por cada mol de un trialcohol, p.ej. los pro
20 ductos formados a partir de 3 moles de toliben-diisociana
to y 1 mol de hexanotriol son también adecuados.

Los isocianatos oligómeros y polímeros de la
fórmula general $(RNCG)_x$ y $\lceil R(NCG)_x \rceil$ y en las que x e y
son de 2,1 a 10, son también útiles, como lo son los com
25 puestos de la fórmula general $M(NCG)_x$ en la que x es ma
yor que 2 y M es un átomo o grupo difuncional o polifun
cional.

La cantidad de isocianato utilizada se halla
30 usualmente en exceso con respecto a la cantidad estequio

1 métrica requerida para reaccionar con los hidrógenos acti-
 vos suministrados por el poliol y cualquier cantidad de
 agua que pueda estar presente, formándose así uniones de
 uretano $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}$ y de urea $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}$
 (-NHC-O-) y de urea (-NHCONH-) en las cadenas del
 5 polímero. Dependiendo de la densidad deseada de la espuma
 de uretano y de la cantidad de reticulación deseada, la
 relación de equivalentes de isocianato a equivalente de
 hidrógeno activo debería ser de 0,8 a 1,2, respectivamen-
 te, y preferiblemente debería estar comprendida entre 0,9
 10 y 1,1.

Un precursor que contiene la totalidad de los
 componentes distintos del isocianato es deseable para es-
 pumas rígidas que se preparen in situ allí donde hayan de
 quedar instaladas. Esto sucede a menudo en lugares de cons-
 15 trucciones, donde no existen con frecuencia medios para me-
 dir y mezclar uniformemente los diversos componentes del
 precursor. Las cantidades previamente medidas del precur-
 sor y el isocianato polifuncional se combinan inmediata-
 mente antes de la formación de la espuma. Dependiendo del
 20 uso final de que se trate en cada caso, la mezcla resul-
 tante se pulveriza sobre una superficie o se vierte en una
 cavidad y se deja reaccionar, formando una espuma rígida.

Los ejemplos que se acompañan demuestran la la-
 tencia que caracteriza a los presentes catalizadores y
 25 comparan su actividad con la de catalizadores convenciona-
 les de organoestaño que utilizan el mismo co-catalizador
 de amina. Los ejemplos son representativos de los diver-
 sos compuestos de diorganoestaño que contienen azufre abar-
 cados por las reivindicaciones del apéndice, y por esta ra-

1 zón no deben interpretarse como limitantes del alcance de esta invención. Todas las partes y los porcentajes indicados son en peso a no ser que se especifique otra cosa.

5 El intervalo de tiempo entre la combinación del isocianato polifuncional con los otros materiales empleados para preparar la espuma y la iniciación de la reacción de polimerización se conoce como tiempo de formación de crema. La iniciación de la reacción de polimerización va acompañada por un aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción y una transformación desde una mezcla de reacción
10 inicialmente clara en una mezcla transparente. El intervalo de tiempo entre la combinación de todos los reactivos y la culminación de la reacción de formación de la espuma se conoce como el tiempo de subida.

15 EJEMPLO 1

Se preparó un precursor o mezcla madre para una espuma de poliuretano rígida por combinación del polioli, el agente tensioactivo y un agente de expansión en las proporciones indicadas. El polialcohol es un copolímero
20 de óxido de propileno-óxido de etileno de base polihidroxilada que exhibe un índice de hidroxilo de 490 y que puede adquirirse a Union Carbide Chemical Corporation como LS-490. El agente tensioactivo es un copolímero de siloxano-oxietileno-oxipropileno que se puede adquirir como
25 L-5340 a Union Carbide Chemical Corporation.

1	<u>Componente Precursor</u>	<u>Partes en Peso</u>	
	Poliol	100	
	Agente tensioactivo	1,5	
	Triclorofluorometano	30	
5	Se combinaron 32,8 partes de este precursor con 30,5 partes de polimetilen-polifenil-isocianato que exhibía un equivalente de isocianato de aproximadamente 133, 0,3 partes de agua, 0,15 partes de dimetiletanolamina y 0,1 parte del catalizador de organoestaño a evaluar. La mezcla resultante se agitó durante varios segundos, se vertió después en un recipiente adecuado y se dejó subir. Los catalizadores evaluados, junto con los tiempos de formación de crema y de subida de cada formulación, se indican en la tabla siguiente.		
10			
15	Compuesto de organoestaño <u>(0,1 parte.)</u>	Tiempo de formación de crema (segundos)	Tiempo de subida (segundos)
	Sulfuro de dibutilestaño	78	156
	Ditiocianato de dibutilestaño	49	117
20	Oxido de bis(tiocianato-dibutilestaño)	48	109
	Sulfuro de bis(tiocianato-dibutilestaño)	54	118
	<u>Testigos</u>		
25	Dilaurato de dibutilestaño	40	120
	S,S'-bis(isooctil-mercaptoacetato) de dibutilestaño	39	108
	Bis(lauril-mercapturo) de dibutilestaño	35	113
30	Los datos de la tabla anterior demuestran el ca-		

1 carácter excepcional de los presentes catalizadores de dior
 ganoestaño con relación a la latencia de actividad para
 espumas de poliuretano rígidas. Los tres catalizadores
 testigo exhibían tiempos de formación de crema sustancial
 mente más cortos. Debe indicarse que, de los testigos,
 5 aquéllos que contenían enlaces estaño-azufre eran los más
 reactivos, lo que viene determinado por los tiempos más
 cortos requeridos para la iniciación de la polimerización.

EJEMPLO 2

10 Este ejemplo demuestra la latencia exhibida por
 los presentes sistemas de catalizador utilizando equipo de
 escala comercial para la preparación de espumas de poliur-
 etano rígidas.

15 Precursores de la composición descrita en el
 Ejemplo 1 en una cantidad de 32,8 partes se combinaron con
 30,5 partes de polimetilen-polifenil-isocianato y se ver-
 tieron en recipientes utilizando una máquina formadora de
 espuma Martin-Sweets. Este equipo es representativo del
 tipo empleado para preparar espumas para aislamiento de
 20 edificios, depósitos y grandes estructuras similares donde
 se desea mantener una temperatura controlada. Los tiempos
 de formación de crema y de subida exhibidos por formula-
 ciones que contenían dos de los presentes catalizadores de
 diorganoestaño y dos catalizadores de la técnica anterior
 se indican en la tabla siguiente.

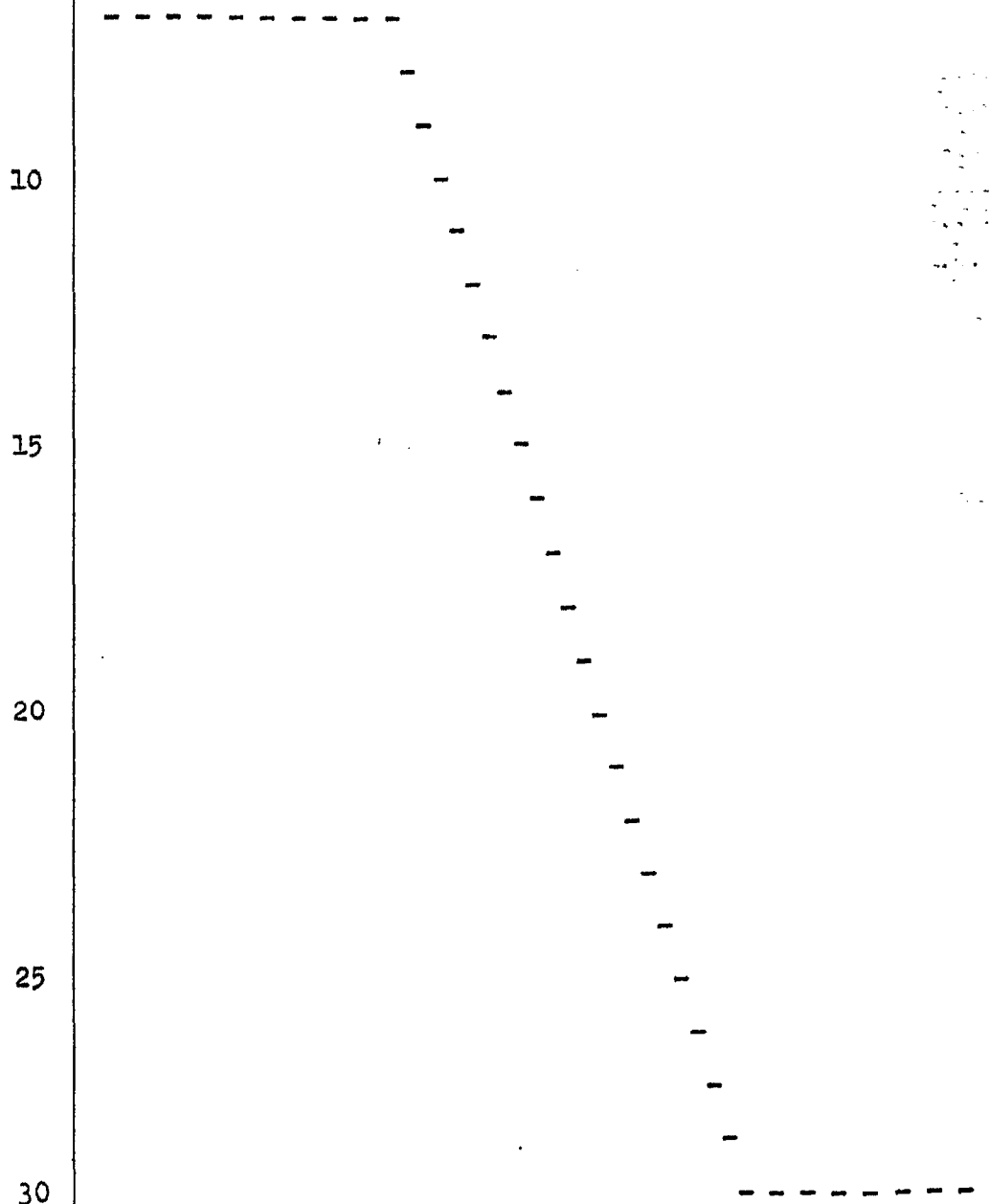
 -
 -

1	Compuesto de organoestaño (0,1 parte)	Tiempo de formación de crema (segundos)	Tiempo de subida (segundos)
	Sulfuro de dibutilestaño	48	116
	Ditiocianato de dibutilestaño	45	95
5	<u>Testigos</u>		
	Bis(lauril-mercapturo) de dibutil estaño	30	92
	S,S'-bis(isooctil-mercaptopacetato) de dibutilestaño	37	95

10 Los datos que anteceden demuestran un aumento del 20 al 60% en el tiempo de formación de crema utilizando los compuestos de diorganoestaño de la presente invención en comparación con los catalizadores de organoestaño de la técnica anterior. El tiempo adicional es deseable, dado que el mismo hace aumentar la probabilidad de que todas las porciones de molde u otra forma en cuyo interior se vierta, se inyecte o se pulverice la formulación lleguen a llenarse completamente antes de la inhibición del flujo debida a un aumento rápido en la viscosidad que acompaña a la reacción de polimerización. Un aumento relativamente pequeño en el tiempo permisible para el llenado del molde puede evitar la pérdida de tiempo, energía y materiales en que se incurre cuando tiene que rechazarse un producto como resultado del fallo de la espuma que no consigue llenar completamente el molde.

25 Debe observarse que si bien los tiempos de formación de crema obtenidos utilizando los presentes compuestos de diorganoestaño en combinación con aminas terciarias son considerablemente más largos en comparación con los ca

1 talizadores de la técnica anterior, en muchos casos los
tiempos de subida son equivalentes. Esto representa una
ventaja considerable para una operación continua de fabri-
cación de espuma. Un objetivo importante en tal procedi-
5 miento es minimizar el intervalo de tiempo entre la combi-
nación de los reactivos y la retirada de la espuma final
del molde o del transportador en el que se forma.



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método mejorado para preparar una espuma de poliuretano rígida, por la reacción de un poliol que contiene al menos dos átomos de hidrógeno activos, como se determina por el método de Zerewitinoff, con un isocianato polifuncional, conduciéndose la reacción en presencia de un agente de expansión, un agente tensioactivo y un catalizador, en el que la mejora reside en aumentar el intervalo de tiempo entre la combinación de dicho poliol con

15

dicho isocianato y la iniciación de dicha reacción mediante el empleo de un catalizador latente que consiste esencialmente en un compuesto de diorganoestaño representado por una fórmula seleccionada entre el grupo constituido por $R^1R^2SnS_x$, $R^1R^2Sn(SCN)_2$, $(R^1R^2SnSCN)_2S_x$ y $(R^1R^2SnSCN)_2O$

20

y una amina terciaria de la fórmula $R^3R^4R^5N$ o una amina terciaria heterocíclica, donde R^1 y R^2 se seleccionan individualmente entre el grupo constituido por alcoholo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo y alcarilo, R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan individualmente entre el grupo constituido por alcoholo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, hidroxialcoholo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo y alcarilo, y x es un número entero de 1 a 4,

25


30
22058

1 y en el que la concentración de dicho compuesto de diorganoestaño es de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes de dicho poliol y la concentración de dicha amina terciaria o amina terciaria heterocíclica es de 0,1 a 4 partes en peso por 100 partes de poliol.

5 2ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que R^1 y R^2 son alcoholo.

3ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es un sulfuro de dialcohilestaño.

10 4ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es un ditiocianato de dialcohilestaño.

15 5ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es un sulfuro de bis(tiocianato-dialcohilestaño).

6ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es un óxido de bis(tiocianato-dialcohilestaño).

20 7ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que R^1 y R^2 son butilo.

8ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es sulfuro de dibutilestaño.

25 9ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es ditiocianato de dibutilestaño.

30 10ª.- Un método mejorado de acuerdo con la rei- vindicación 1ª, en el que dicho compuesto de diorganoes- taño es sulfuro de bis(tiocianato-dibutilestaño).

1 11ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto de diorganoestaño es óxido de bis(tiocianato-dibutilestaño).

5 12ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que R³ y R⁴ son alcoholos y R⁵ es hidroxialcoholo.

13ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la amina terciaria es dimetil-etanolamina.

10 14ª.- "UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO RIGIDA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 30. MAY 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

20

25



30

CR. 22058