

REF: Dow Case 15,528-F

406504



Número 406.504

406504

F.C. 5-6-75

Int. Cl.²: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 929 East Main Street, MIDLAND, Michigan
USA

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UN
ARTICULO DE URETANO RIGIDO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 179.149 del 9-9-71

MP.

406504



1 Esta invención se refiere a un método para la producción de composiciones de poliuretano y, más especialmente a un método para la producción de composiciones de rápida solidificación, sólidas y densas de poliuretano no elastomérico.

5 Se han descrito composiciones de poliuretano opacas, densas y de rápida solidificación en las que se asegura que ciertos ésteres dicarboxílicos plastifican a la resina. Aunque estas composiciones son útiles en muchas aplicaciones, se ha encontrado que presentan algunos inconvenientes ya que
10 no son fácilmente pintables y son susceptibles de degradación en disolventes tan comunes como la acetona, la metil-isobutilcetona, el cloruro de metileno, el dicloruro de etileno, el acetato de etilo y el tetrahidrofurano.

15 Esta invención proporciona una o más de las siguientes ventajas sobre la técnica anterior, a saber: mejor reproducción de los detalles en las piezas coladas ornamentales con detalles complicados, mayor capacidad de pintado, mayor resistencia a los disolventes, mayor lubricidad en los cojinetes colados y otros elementos para máquinas.

20 Esta invención se refiere a un método para la preparación de una composición que comprende un poliéter-poliol, un poliisocianato orgánico y un catalizador que no contiene amina para la formación de uretano, caracterizado porque contiene un compuesto modificador líquido con un punto de ebullición superior a 150°C, seleccionado entre el grupo formado por compuestos de polioxialquileno hidroxilados y no hidroxilados
25 compuestos de polioxialquileno modificados con éster ácidos grasos, aceites grasos naturales, fosfatos orgánicos, fosfitos orgánicos, fosfonatos orgánicos, éteres cíclicos, compuestos aromáticos que no contienen grupos éster, compuestos aromáticos
30



406504

1 parcialmente hidrogenados, carbonatos orgánicos, compuestos
alifáticos halogenados, sulfonas cíclicas y mezclas de los
mismos.

5 Todos los compuestos modificadores líquidos tienen
por lo menos dos puntos en común. Estos son: (1) una aparen
te capacidad para actuar como disipador de calor para evitar
el excesivo burbujeo que se produciría a causa del calor ge
nerado por el calor exotérmico de reacción y (2) tienen unos
10 puntos de ebullición a la presión atmosférica superiores a
150°C.

15 El término poliuretano no elastomérico en el senti
do utilizado aquí es definido como un producto de poliureta
no con un valor del alargamiento inferior al 80 % y el tér
mino "denso" es definido como una densidad de 1 g/cc como
mínimo.

20 Los artículos de resina de uretano no elastoméri
co, sólido, rígido y de rápida solidificación de la inven
ción se obtienen por reacción de: (A) un poliéter-poliol que
es el aducto de un compuesto iniciador polihídrico con una
funcionalidad de 3 a 8 con un compuesto epoxi vecinal, te
niendo dicho poliol un peso equivalente de hidroxilo de 75
como mínimo e inferior a 230; con (B) un poli-isocianato
orgánico, en presencia de (C) un compuesto modificador lí
quido con un punto de ebullición superior a 150°C a la pre
25 sión atmosférica, seleccionado entre los compuestos de poli
oxialquileno hidroxilados y no hidroxilados, compuestos de
polioxialquileno modificados con grupos éster, ácidos gra
sos, aceites grasos naturales, fosfatos orgánicos, fosfi
30 tos orgánicos, fosfonatos orgánicos, éteres cíclicos, com

406504



1 puestas aromáticos que no contienen éster, compuestos aromá-
ticos parcialmente hidrogenados, carbonatos orgánicos, com-
puestos alifáticos halogenados, sulfonas cíclicas y mezclas
5 de los mismos y (D) un catalizador que no contiene amina pa-
ra provocar la reacción del uretano; y donde los Componentes
A y B se encuentran en proporciones tales que la relación
NCO:OH está comprendida entre 0,8 y 2 y preferiblemente en-
tre 0,95 y 1,1; el Componente C se encuentra en cantidades
comprendidas entre el 20 y el 50 % y preferiblemente entre
10 el 30 y el 50 % del peso de la suma de los Componentes A, B
y C; y D se encuentra en cantidades comprendidas entre 0,2
y 10 %, preferiblemente entre 0,2 y 3 % y todavía mejor en-
tre 0,5 y 3 % en peso sobre la suma de los pesos de los Com-
15 ponentes A, B y C; con la condición de que cuando el Compo-
nente C es un compuesto alifático halogenado, se emplea en
una proporción de 0,2 a 50 % en peso de la suma de los pesos
de A, B y C, que cuando el compuesto alifático halogenado
también contiene grupos hidroxilo y tiene un peso equivalen-
te OH inferior a 500, se emplea en cantidades comprendidas
20 entre 0,2 y 5 % en peso, calculado sobre la suma de los pe-
sos de A, B y C y de que cuando el Componente C es un com-
puesto aromático que no contiene éster o un compuesto alifá-
tico halogenado, el catalizador que no contiene amina, Com-
25 ponente D, se emplea en cantidades de 0,01 a 10 % en peso
de los pesos combinados de los Componentes A, B y C.

Los compuestos iniciadores adecuados de 3 a 8 gru-
pos hidroxilo que pueden ser empleados para preparar los
polioles (Componente A) utilizados en esta invención son,
30 por ejemplo, glicerina, tristilolpropano, pentaeritritol,

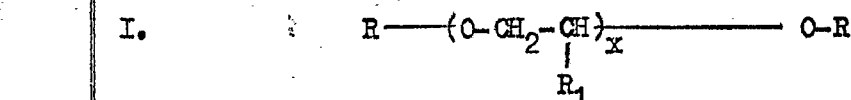
406504



1 sorbitol, sacarosa y sus mezclas.

Los compuestos epoxi vecinales adecuados que pueden reaccionar con los compuestos iniciadores para preparar los polioles empleados como Componente A en esta invención son, por ejemplo, los óxidos de alquileo inferior y los óxidos de alquileo sustituido como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, epiclorohidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina, óxido de estireno y mezclas de los mismos.

10 Los compuestos de polioxialquileo adecuados que pueden ser empleados como compuesto modificador líquido (Componente C) son, por ejemplo, (1) un polioxialquilenglicol líquido, formado en bloque o estadísticamente, con los grupos terminales totalmente bloqueados, es decir no conteniendo grupos hidroxilo, representado por la fórmula general:



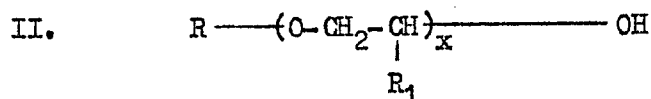
20 donde cada radical R está seleccionado independientemente entre grupos hidrocarburo saturados e insaturados de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; cada grupo R_1 es independientemente hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo o un grupo haloalquilo, teniendo el grupo alquilo o haloalquilo de 1 a 2 átomos de carbono, con la condición de que cuando R_1 es un grupo haloalquilo, se encuentra en cantidades pequeñas, es decir en una proporción de alrededor del 0 al 10 % de los grupos R_1 totales y x es un número entero, de forma que el punto de ebullición del polialquilenglicol líquido protegido es superior a 150°C; (2) un compuesto de polioxialquileo líquido

25

30

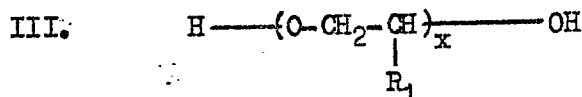


1 parcialmente protegido, formado en bloque o estadísticamente, representado por la fórmula general



5 donde R y R₁ son los definidos en la Fórmula I anterior y x es un número entero tal que el compuesto de polioxialquilenoleno parcialmente protegido tiene un peso molecular de 700 como mínimo; (3) un polioxialquilenglicol líquido, formado en bloque o estadísticamente, representado por la fórmula general:

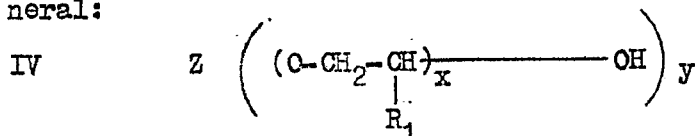
10



15

donde R₁ es el definido en la Fórmula I anterior y x es un número entero tal que el polioxialquilenglicol tiene un peso equivalente de 700 como mínimo y (4) un polioxialquilenpoliol líquido, estadístico o de bloque, con una funcionalidad hidroxílica de 3 a 8, representado por la fórmula general:

20



25

donde R₁ es el definido en la Fórmula I anterior, Z es el resto de un compuesto iniciador que contiene de 3 a 8 grupos hidroxilo, x es un número entero tal que el polioxialquilenpoliol tiene un peso equivalente hidroxílico de 500 como mínimo e y es un número entero con un valor de 3 a 8.

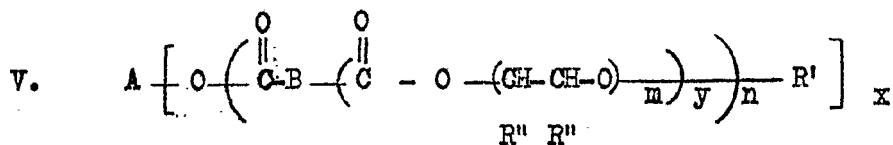
30

Los compuestos de polioxialquilenoleno modificados con grupos éster adecuados que pueden ser empleados como compuesto modificador líquido (Componente C) son, por ejemplo, los poliéteres líquidos modificados con grupos éster que tienen un punto de ebullición superior a 150°C aproxi-

406504



1 madamente, representados por la fórmula general:



5 donde A es el resto de un compuesto iniciador que contiene de 1 a 8 grupos hidroxilo, B es el resto, excluidos los grupos carboxilo, de un anhídrido interno de un ácido alifático acíclico, saturado o insaturado, un ácido alifático cíclico saturado o insaturado o un ácido policarboxílico aromático, derivados halogenados del mismo y mezclas de ellos, siendo cada radical R'' un sustituyente seleccionado independientemente entre átomos de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical halometilo, un radical fenilo y un radical fenoximetilo, un radical alcoximetilo con la condición de que uno de los sustituyentes R'' debe ser hidrógeno, R' es hidrógeno o un grupo alifático saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, m tiene un valor medio comprendido entre 1,0 y 2,0, n tiene un valor comprendido entre 1 y 5, x tiene un valor comprendido entre 1 y 8 e y tiene un valor de 1 o 2 y donde dicho compuesto de poliéter modificado con grupos éster tiene un peso equivalente hidroxílico superior a 500 cuando se encuentran presentes tres o más grupos hidroxilo y cuando se encuentran presentes dos o menos grupos hidroxilo, un peso equivalente medio superior a 700 aproximadamente.

25 Los iniciadores adecuados que pueden ser empleados para preparar los compuestos modificadores líquidos de polioxialquileno y de polioxialquileno modificado con éster (Componente C) de esta invención son compuestos que contienen de 1 a 8 grupos hidroxilo como, por ejemplo, metanol, etanol,



1 propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, penta-
eritritol, sorbitol, sacarosa y sus mezclas.

5 Cuando el compuesto modificador líquido, Componente C, es un poliéter-poliol modificado con éster, el compuesto iniciador también puede ser y es preferiblemente un aducto de los compuestos iniciadores antes mencionados y uno o más de los siguientes compuestos que contienen grupos epóxido vecinales, es decir, el compuesto iniciador es un compuesto de polioxialquileno de 1 a 8 grupos hidroxilo, preferiblemente de 2 a 3 o 4 grupos hidroxilo.

10 Los compuestos epóxidos vecinales adecuados que pueden reaccionar con los compuestos iniciadores antes mencionados para preparar los compuestos modificadores (Componente C) empleados en esta invención, son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, epiclorohidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina, óxido de estireno y mezclas de los mismos.

15 Los compuestos aromáticos que no contienen grupos éster adecuados, que pueden ser empleados como compuesto modificador líquido con un punto de ebullición superior a 150°C (Componente C) en esta invención son, por ejemplo, bencenos sustituidos con hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y ramificada, alcoxi- y halo-benceno, benceno sustituido
20 con grupos aromáticos y éteres aromáticos, tales como, por ejemplo, propenilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, etiltolueno, butiltolueno, propiltolueno, óxido de difenilo, bifenilo, o-, m- y p-dietilbenceno, dodecilbenceno, octadecilbenceno, bromobenceno, 1-bromo-3-clorobenceno, 1-bromo-4-
25 fluorobenceno, 1-bromo-2-yodobenceno, 1-bromo-3-yodobenceno,
30

406504



1 1-cloro-4-fluorbenceno, o-dibromobenceno, m-dibromobenceno,
o-diclorobenceno, m-diclorobenceno, 1,3-dipropoxibenceno,
1-etil-4-propilbenceno, 1-flúor-4-yodobenceno, 4-bromo-o-
5 xileno, α -bromo-m-xileno, 4-bromo-m-xileno, α -cloro-m-xi-
leno, 4-etil-m-xileno, 5-etil-m-xileno, 2-bromo-p-xileno,
 α -cloro-p-xileno, 2-etil-p-xileno, 2-etil-p-xileno, o-bro-
motolueno, m-bromotolueno, o-, m- y p-clorotolueno, butil-
estireno terciario, α -bromoestireno, β -bromoestireno, α -clo-
roestireno, β -cloroestireno y mezclas de los mismos.

10 Otros compuestos aromáticos adecuados que pueden
ser empleados como compuesto modificador líquido (Componente C) en esta invención son los compuestos líquidos de nú-
cleos múltiples, con un punto de ebullición superior a
150°C como, por ejemplo, 1-cloronaftaleno, 1-bromonaftale-
15 no y mezclas de los mismos.

Los compuestos aromáticos de múltiples núcleos,
parcialmente hidrogenados, adecuados, que pueden ser emplea-
dos como compuesto modificador líquido (Componente C) en es-
ta invención son, por ejemplo, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2,3,-
20 4-tetrahidronaftaleno y mezclas de los mismos.

Los ácidos grasos y los aceites grasos naturales
adecuados que pueden ser empleados como compuestos modifi-
cadores líquidos (Componente C) en esta invención son, por
ejemplo, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico.
25 Los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis de los acei-
tes naturales de origen animal y vegetal son, por ejemplo,
aceite de semilla de lino, aceite de castor, aceite de tung,
aceite de pescado y aceite de soja y los ácidos como los pro-
ducidos como subproductos en los procesos químicos, incluidos,
30 por ejemplo, el tall-oil, subproducto resultante de la con-



406504

1 versión de la pulpa de madera en papel por el proceso al sulfato y mezclas de cualquiera de los anteriores.

5 También son utilizables como compuesto modificador líquido los aceites grasos naturales con puntos de ebullición superiores a 150°C como, por ejemplo, aceite de semilla de lino, aceite de castor, aceite de tung, aceite de pescado y aceite de soja.

10 Los compuestos organofosfóricos adecuados pueden ser empleados como compuesto modificador líquido, Componente C, son, por ejemplo, fosfato de tri-n-butilo, fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tri(β -cloroetilo), fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), diclorofosfato de butilo, diclorofosfato de 2-cloroetilo, diclorofosfato de etilo, fluorfosfato de dietilo, fluorfosfato de bis(2-cloroetilo), clorofosfato de dibutilo, diclorotiofosfato de isoamilo, dibromotiofosfato de etilo, diclorofosfato de 2-clorofenilo, diclorofosfato de 2-metoxifenilo, diclorofosfato de 2-fenoxifenilo, diclorofosfito de 2-cloroetilo, fosfito de tri(2-cloroetilo), fosfito de tributilo, fosfito de tricresilo, fosfito de trietilo, isoamilfosfonato de dietilo, etilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de dimetilo, metilfosfonato de dietilo, isobutilfosfonato de di-isobutilo y 2-bromopropanofosfonato de bis(2-bromopropilo).

25 Cuando se emplean como compuesto modificador líquido (Componente C) los halo- o dihalofosfatos o fosfitos o sus derivados tiono, se añaden preferiblemente a la composición inmediatamente antes del catalizador que no contiene amina, con objeto de reducir al mínimo su reacción

30



406504

1 con los grupos hidroxilo del poliol, Componente A.

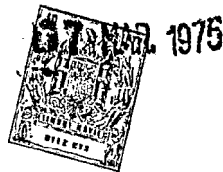
5 Los carbonatos orgánicos líquidos adecuados que pueden ser empleados como modificador líquido, Componente C, en esta invención son los carbonatos acíclicos y cíclicos como, por ejemplo, carbonato de bis(2-cloroetilo), carbonato de di-n-butilo, carbonato de butildiglicol, carbonato de cresildiglicol, carbonato de dibutilo, carbonato de di-2-etilhexilo, carbonato de dimetalilo, carbonato de dinonilo, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de estireno y sus mezclas.

15 Los poliéteres cíclicos adecuados que pueden ser empleados como modificador líquido (Componente C) son, por ejemplo, el tetrámero cíclico de óxido de etileno, pentámero cíclico de óxido de propileno, tetrámero cíclico de óxido de propileno, mezclas de los anteriores y mezclas de pentámeros cíclicos y superiores de óxido de etileno y de óxido de propileno. Cualquier poliéter cíclico líquido, con un punto de ebullición superior a 150°C, puede ser empleado como modificador líquido en esta invención, incluidos los poliéteres cíclicos preparados a partir de óxido de butileno y epiclorohidrina.

25 Los compuestos alifáticos halogenados adecuados con un punto de ebullición superior a 150°C que pueden ser empleados como compuesto modificador en esta invención son, por ejemplo, tetrabromoetano, bromoformo, hexaclorobutadieno, tetraclorobutadieno, 1,2,3,3-tetraclorobutano, 1,5-dibromopentano, 1,1,2-tribromopropano, 1,2,3-tricloropropeno, poli-epiclorohidrin diol con un peso equivalente superior a 700 y hasta de 4000, parafinas cloradas, 1-mercapto-3-cloropropanol-2, 3-cloropropano-1,2-diol, 2-cloropro-

30

406504



1 pano-1,3-diol, 1,3-dicloro-2-propanol y sus mezclas.

5 Los compuestos alifáticos halogenados que no contienen grupos hidroxilo pueden ser empleados en cantidades comprendidas entre 0,2 y 50 % en peso de la suma de los pesos de los componentes A, B y C y preferiblemente entre 1 y 10 % en peso de la suma de los pesos de los Componentes A, B y C. Cuando los compuestos alifáticos halogenados empleados aquí contienen también grupos hidroxilo y tienen un peso equivalente hidroxílico inferior a 500, la cantidad que ha de emplearse es de 0,2 a 10 y preferiblemente de 0,4 a 5 % en peso, calculado sobre los pesos combinados de A, B y C.

10 Las sulfonas cíclicas adecuadas que pueden ser empleadas como compuesto modificador líquido son las sulfonas cíclicas de 5 miembros como, por ejemplo, 3-metilsulfolano (1,1-dióxido de 3-metiltetrahidrotiofeno).

15 El término "modificador líquido que hierve por encima de 150°C" comprende las mezclas eutécticas de las clases de compuestos previamente descritas, que son sólidos a la presión atmosférica, pero las mezclas eutécticas, a la temperatura ambiente y presión atmosférica, son líquidos con puntos de ebullición superiores a 150°C. También están incluidos en la definición los compuestos sólidos de las clases previamente descritas que se disuelven en un miembro líquido de cualquiera de las clases de compuestos descritos con puntos de ebullición superiores a 150°C, con lo que la solución resultante es un líquido en las condiciones normales de temperatura y presión y tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 150°C.

20

25

30



406504

1

5

10

15

20

25

30

Los catalizadores adecuados que no contienen amina para la formación de uretanos son, por ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, cinc, plomo, mercurio, cadmio, bismuto, cobalto, manganeso, antimonio y hierro, como, por ejemplo, sales metálicas de un ácido carboxílico de 2 a 20 átomos de carbono incluido, por ejemplo, el octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, acetilacetato férrico, octoato de plomo, oleato de plomo, propionato fenilmercurio, naftenato de cobalto, naftenato de plomo y mezclas de los mismos.

Se prefiere que los catalizadores sean empleados en forma líquida. Los catalizadores que no son normalmente líquidos pueden ser agregados en forma de solución en un disolvente que sea compatible con los otros componentes empleados en la composición de esta invención. Son disolventes adecuados, por ejemplo, el ftalato de dioctilo, polioxialquilenglicoles, esencias minerales, dipropilenglicol y sus mezclas.

Se ha indicado previamente que la cantidad del catalizador que no contiene amina está comprendido entre 0,2 y 10 %. Sin embargo, cuando el compuesto modificador líquido es un compuesto aromático que no contiene éster o un compuesto alifático halogenado como los descritos aquí, el intervalo operable para la cantidad del catalizador a emplear es de 0,01 a 10 % y preferiblemente de 0,05 a 2 % y todavía mejor de 0,1 a 0,5 % en peso, calculado sobre los pesos combinados de los Componentes A, B y C.

Los poli-isocianatos adecuados que pueden ser empleados como Componente B en las composiciones de esta invención son, por ejemplo, cualquier poli-isocianato orgánico

406504



1 co conteniendo dos o más grupos NCO por molécula y ningún
otro sustituyente capaz de reaccionar con los grupos hidro
xilo del compuesto de polioxiálquileno. Son poli-isociana-
tos adecuados, por ejemplo, el 2,4-di-isocianato de tolue-
5 no, 2,6-di-isocianato de tolueno, di-isocianato de hexame-
tileno, di-isocianato de p,p'-difenilmetano, di-isocianato
de p-fenileno, difenil-di-isocianato de metileno hidrogena-
do, di-isocianato de naftaleno, di-isocianato de dianhidri-
na, polifenilisocianato de polimetileno y mezclas de dos
10 o más poli-isocianatos.

Otros isocianatos orgánicos que pueden ser emplea-
dos adecuadamente y que deben ser incluidos en el término
poli-isocianato orgánico son los prepolímeros terminados en
isocianato preparados a partir de los polioles previamente
15 mencionados y los isocianatos antes citados.

Las composiciones curadas de esta invención osci-
lan entre sólidos transparentes y sólidos opacos blancos o
blanquecinos, dependiendo del compuesto modificador líquido
particular (Componente C) y/o del poli-isocianato (Componen-
20 te B) empleados para producir estas composiciones.

Los compuestos modificadores adecuados que pueden
ser empleados para obtener productos opacos sólidos son, por
ejemplo: (1) los compuestos representados por la Fórmula I
donde por lo menos el 20 % en peso del compuesto procede de
25 unidades donde R_1 es hidrógeno, (2) los compuestos represen-
tados por la Fórmula II donde el peso molecular es de 1500
como mínimo, (3) los compuestos representados por la Fórmu-
la III donde el peso molecular es de 3000 como mínimo y (4)
los compuestos representados por la Fórmula IV donde el pe-
30

406504



1 so molecular es de 7000 como mínimo y por lo menos el 20 %
del peso molecular procede de unidades donde R_1 es hidró-
geno.

5 Los compuestos modificadores adecuados que pue-
den ser empleados para obtener productos sólidos trasparen-
tes son, por ejemplo: (1) los compuestos representados por
la Fórmula I donde menos del 20 % en peso del compuesto
procede de unidades donde R_1 es hidrógeno, (2) los compues-
tos representados por la Fórmula II donde el peso molecu-
lar es superior a 700 pero inferior a 1500 y donde menos
10 del 20 % del peso molecular procede de unidades donde R_1
es hidrógeno, (3) los compuestos representados por la Fór-
mula III donde el peso molecular es superior a 700 e infe-
rior a 3000 y donde menos del 20 % del peso molecular pro-
cede de unidades donde R_1 es hidrógeno y (4) los compues-
tos representados por la Fórmula IV con un peso molecular
comprendido entre 1500 y menos de 7000 y donde menos del
15 20 % del peso molecular procede de unidades donde R_1 es
hidrógeno.

20 Los productos de poliuretano rígido pueden ser
preparados mezclando rápidamente los componentes de las
composiciones de esta invención. Se prefiere mezclar inti-
mamente entre sí los componentes representados por A, el
poliol, B, el poli-isocianato y C, el compuesto modifica-
dor líquido y después añadir el Componente D, el cataliza-
dor, a la mezcla resultante. Pueden emplearse dispositivos
de dispensación mecánica o una combinación de dispositivos
de mezclado-dispensación utilizando dos o más corrientes
de los componentes individuales o mezclas de los componen-
tes que son introducidos en el dispositivo.

25

30

406504⁰⁷



1 Pueden emplearse en las composiciones de esta
invención sin apartarse del alcance de la misma otros com-
ponentes como cargas inertes tales como por ejemplo, are-
na, microesferas, fibras de vidrio, asbestos, gránulos de
5 aluminio y carburo de silicio en polvo, agentes colorantes,
como pigmentes y tintes tales como, por ejemplo, óxido cró-
mico, óxido férrico y mezclas de los mismos.

Las composiciones de esta invención forman rápi-
damente productos sólidos que pueden ser desmoldeados, es
10 decir, los artículos producidos a partir de las mismas pue-
den ser sacados del molde, dentro de 5 minutos, habitual-
mente dentro de 3 minutos y preferiblemente dentro de un
minuto o menos desde el momento en que el catalizador es
combinado con la mezcla y no requieren la aplicación de
15 fuentes externas de calor para conseguir esto, aunque bajo
ciertas circunstancias puede ser conveniente realizar un
post-curado, a temperaturas elevadas, con objeto de que
los productos desarrollen ciertas propiedades. Las compo-
siciones de esta invención no solamente pueden ser desmol-
20 deadas dentro de 5 minutos y con frecuencia en menos de 2
a 3 minutos, sino que los objetos colados producidos a par-
tir de las mismas han desarrollado propiedades de resis-
tencia suficientes para ser empleados inmediatamente des-
pués de enfriar a la temperatura ambiente para el objetivo
25 a que están destinados. Los objetos colados están calientes
o templados al tacto inmediatamente después de sacarlos
del molde, debido al calor exotérmico generado durante la
reacción. Esto constituye una valiosa contribución a la
técnica del moldeo de uretano, ya que la productividad pue-
30 de ser aumentada empleando una cantidad dada de moldes.

406504



1

5

10

15

20

25

30

La elección del catalizador implica el retraso de tiempo deseado entre la mezcla del catalizador con los reactivos y la solidificación "instantánea" de la mezcla líquida. Por ejemplo, si se utiliza di-isocianato de tolieno junto con un poliol que es el producto de reacción de la glicerina con el óxido de propileno y con un peso molecular medio de 260 más un polioxipropilenglicol con un peso molecular de 4000 como compuesto modificador líquido, entonces la adición de un catalizador de octoato estannoso al 1% da lugar a un retraso o tiempo de inducción de 10 minutos antes de que la mezcla súbitamente "se congele" o solidifique formando un sólido. Empleando dilaurato de dibutilestano a la misma proporción de catalizador, este tiempo de retraso se amplía a 20 segundos y el propionato fenilmercurico presenta un tiempo de retraso de 120 segundos antes de que se produzca la solidificación instantánea.

Cambiando el isocianato por otro menos reactivo, es decir, sustituyendo el di-isocianato de tolieno por di-isocianato de hexametileno, aumenta correspondientemente el tiempo de retraso antes de que tenga lugar la rápida solidificación.

Los materiales adecuados de los cuales pueden fabricarse moldes adecuados para colar las composiciones de esta invención son los polímeros como, por ejemplo, polietileno, polipropileno y sus copolímeros, poliuretanos, elastómeros de polisiloxano, tereftalato de polietileno y poliepóxidos curados.

Se prefiere emplear moldes de paredes relativamente delgadas o moldes con una capacidad calorífica o una conductividad térmica bajas. Los moldes pesados de materia-

406504



1 les de conductividad térmica relativamente alta como alumi-
nio, cobre, hierro o acero pueden presentar problemas de
curado, es decir, las sustancias reaccionantes pueden no
5 ser desmoldeadas fácilmente a no ser que el molde sea preca-
lento a 50-90°C, especialmente cuando se cuelean secciones
relativamente delgadas. Sin embargo, pueden emplearse mate-
riales de gran conductividad térmica, como cobre o aluminio,
en forma de moldes de pared delgada sin precalentarles si la
10 capacidad térmica del molde es relativamente baja en compa-
ración con la cantidad de calor liberada en la operación de
colada.

Los artículos de rápida solidificación de esta in-
vención pueden adoptar la forma de superficies de rozamien-
to, separadores anulares, objetos decorativos, muebles o
15 piezas para muebles, cojinetes u otros componentes para ma-
quinaria y tapones y tapas protectores roscados.

EJEMPLO 1

En un contenedor adecuado se mezclan íntimamente
20 30 g del producto de la reacción entre la glicerina y el óxi-
do de propileno, con un peso molecular de 260 aproximadamen-
te, como poliol, 30 g de un polioxipropilenglicol con un pe-
so molecular de 4000, como compuesto modificador líquido y
30 g de una mezcla 80/20 en peso de los isómeros 2,4 y 2,6
del di-isocianato de tolieno con un peso equivalente en NCO
25 de 87.

Después de haber mezclado bien los componentes ci-
tados, se agita rápidamente en la masa 1 cc de un dilaurato
de dibutilestaño líquido y la mezcla resultante se vierte en
un vaso de polietileno. Treinta segundos después de agitar
30 el catalizador, la mezcla adquiere súbitamente un color blan-



406504

1 co opaco y experimenta un endurecimiento sustancialmente
instantáneo. Sesenta segundos después de haber añadido el ca-
talizador, se desmoldea, es decir, se saca del vaso de poli-
etileno, una pieza colada de polímero opaco, blanco, duro y
5 rígido y se encuentra que tiene una densidad de 1,055 g/cc.

PRUEBA COMPARATIVA - EFECTO DE LA DECIMA PARTE DEL CATALIZADOR

10 Empleado los mismos procedimiento y composición
que en el caso anterior, a excepción de que se utiliza 0,1cc
del catalizador dilaurato de dibutilestano, se obtienen los
siguientes resultados.

60 segundos después de añadir el catalizador, la
mezcla es todavía un líquido transparente.

120 segundos después de añadir el catalizador, la
mezcla es un líquido opaco.

15 180 segundos después de añadir el catalizador, la
mezcla endurece pero es demasiado pegajosa para ser desmol-
deada.

400 segundos después de añadir el catalizador, la
pieza colada es desmoldeada.

20 Se encontró que el producto era un sólido opaco
blanco, rígido y alabeado, lleno de gruesas burbujas o cel-
dillas gaseosas. Esta pieza colada tenía una densidad de
0,864 g/cc.

PRUEBA COMPARATIVA - EFECTO DE LA OMISION DEL MODIFICADOR

LIQUIDO

25 Se sigue el mismo procedimiento anterior, emplean-
do 33 g del poli-ol indicado y 33 g del poli-isocianato. La
mezcla gelifica súbitamente después de la adición del cata-
lizador; sin embargo, dentro del siguiente intervalo de 4
30

406504



1 minutos, el polímero colado se hincha considerablemente y
genera copiosas cantidades de burbujas gaseosas internas y
fisuras abiertas a través de la superficie superior de la
pieza colada. La masa de polímero curado tiene una densidad
5 de 0,56 g/cc.

Se llevaron a cabo otros ejemplos adicionales,
algunos con pruebas comparativas y los datos se reunieron
en la Tabla I.

10

15

20

25

30

406504

TABLA I

Ejemplo	A		B		C		D		Segundos		Notas
	Peso equ.	Peso	Peso equ.	Peso	Núm.	Peso	Núm.	cc	Para solidificar	Para desmoldear	
2	86,7	33	144	50	P4000	33	D ₁	1,0	15	40	Sólido opaco
3	86,7	30	132	45	P3000	30	D ₁	1,0	15	40	Sólido opaco
4	86,7	30	94	32	P3000	30	D ₁	1,0	15	30	Sólido opaco
5	150	26	87	16	P4000	15	D ₁	1,0	25	40	Sólido opaco
6	75,9	30	87	30	P4000	30	D ₁	1,0	30	50	Sólido opaco
Prueba A	30,7	30	87	30	P4000	30	D ₁	1,0	no se produce solidificación instantánea		Espuma de mala calidad
Prueba B	44,7	30	87	30	P4000	30	D ₁	1,0	"	"	Espuma de mala calidad
7	86,7	33	87	33	C ₁	33	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco
8	86,7	33	87	33	C ₂	33	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco
9	86,7	30	87	33	C ₃	32	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco
10	86,7	30	87	30	C ₄	30	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco
11	86,7	30	87	30	C ₅	30	D ₁	1,0	20	30	Sólido transparente 1,15 g/cc
12	86,7	33	144	50	C ₆	33	D ₂	1,0	15	30	Transparente
13	86,7	30	87	30	C ₇	30	D ₂	1,0	40	60	Transparente
Prueba C	86,7	30	87	30	C ₈	30	D ₂	1,0	solidificación instantánea en un sólido agrietado inestable		
14	86,7	30	87	30	C ₉	31	D ₁	1,0	30	50	Sólido transparente
15	75,9	30	84	30	C ₅	30	D ₁	1,0	70	90	Sólido transparente
16	150	26	94	16	C ₅	15	D ₁	0,7	30	50	Sólido transparente
17	86,7	33	87	33	C ₁₀	33	D ₁	1,0	20	35	Sólido transparente
18	86,7	35	87	35	P1000	30	D ₁	1,0	10	30	Sólido transparente
19	86,7	35	87	35	T.O.	30	D ₂	1,0	30		Sólido opaco 1,15 g/cc
20	86,7	33	133	45	T.O.	30	D ₂	1,0	35		Sólido opaco 1,04 g/cc
21	86,7	30	87	30	C ₁₁	30	D ₁	1,0	15		Rígido transparente
22	86,7	30	94	32	C ₁₂	30	D ₁	0,5	15	30	Transparente 1,25 g/cc
23	85	30	133	46	C ₁₃	30	D ₂	1,0	25	40	Transparente 1,09 g/cc
24	86,7	37	87	37	C ₁₄	3	D ₁	0,5	15		Transparente

406504



1

5

10

15

20

25

50

406504

1
5
10
15
20
25
30

TABLA I

Ejemplo	A		B		C		D		Segu Para soli dificar
	Peso equ.	Peso	Peso equ.	Peso	Núm.	Peso	Núm.	cc.	
2	86,7	33	144	50	P4000	33	D ₁	1,0	15
3	86,7	30	132	45	P3000	30	D ₁	1,0	15
4	86,7	30	94	32	P3000	30	D ₁	1,0	15
5	150	26	87	16	P4000	15	D ₁	1,0	25
6	75,9	30	87	30	P4000	30	D ₁	1,0	30
Prueba A	30,7	30	87	30	P4000	30	D ₁	1,0	no se pro caión in
Prueba B	44,7	30	87	30	P4000	30	D ₁	1,0	"
7	86,7	33	87	33	C ₁	33	D ₁	1,0	20
8	86,7	33	87	33	C ₂	33	D ₁	1,0	20
9	86,7	30	87	33	C ₃	32	D ₁	1,0	20
10	86,7	30	87	30	C ₄	30	D ₁	1,0	20
11	86,7	30	87	30	C ₅	30	D ₁	1,0	20
12	86,7	33	144	50	C ₆	33	D ₂	1,0	15
13	86,7	30	87	30	C ₇	30	D ₂	1,0	40
Prueba C	86,7	30	87	30	C ₈	30	D ₂	1,0	solidifi inestable
14	86,7	30	87	30	C ₉	31	D ₁	1,0	30
15	75,9	30	84	30	C ₅	30	D ₁	1,0	70
16	150	26	94	16	C ₅	15	D ₁	0,7	30
17	86,7	33	87	33	C ₁₀	33	D ₁	1,0	20
18	86,7	35	87	35	P1000	30	D ₁	1,0	10
19	86,7	35	87	35	T.O.	30	D ₂	1,0	30
20	86,7	33	133	45	T.O.	30	D ₂	1,0	35
21	86,7	30	87	30	C ₁₁	30	D ₁	1,0	15
22	86,7	30	94	32	C ₁₂	30	D ₁	0,5	15
23	85	30	133	46	C ₁₃	30	D ₂	1,0	25
24	86,7	37	87	37	C ₁₄	3	D ₁	0,5	15

06504



406504

TABLA I

B		C		D		Segundos		Notas
Peso	Núm.	Peso	Núm.	cc	Para soli dificar	Para des moldear		
50	P4000	33	D ₁	1,0	15	40	Sólido opaco	
45	P3000	30	D ₁	1,0	15	40	Sólido opaco	
32	P3000	30	D ₁	1,0	15	30	Sólido opaco	
16	P4000	15	D ₁	1,0	25	40	Sólido opaco	
30	P4000	30	D ₁	1,0	30	50	Sólido opaco	
30	P4000	30	D ₁	1,0	no se produce solidifi- cación instantánea		Espuma de mala calidad	
30	P4000	30	D ₁	1,0	"	"	Espuma de mala calidad	
33	C ₁	33	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco	
33	C ₂	33	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco	
33	C ₃	32	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco	
30	C ₄	30	D ₁	1,0	20	40	Sólido opaco	
30	C ₅	30	D ₁	1,0	20	30	Sólido transparente 1,15 g/cc	
50	C ₆	33	D ₂	1,0	15	30	Transparente	
30	C ₇	30	D ₂	1,0	40	60	Transparente	
30	C ₈	30	D ₂	1,0	solidificación instantánea en un sólido agrietado inestable			
30	C ₉	31	D ₁	1,0	30	50	Sólido transparente	
30	C ₅	30	D ₁	1,0	70	90	Sólido transparente	
16	C ₅	15	D ₁	0,7	30	50	Sólido transparente	
33	C ₁₀	33	D ₁	1,0	20	35	Sólido transparente	
35	P1000	30	D ₁	1,0	10	30	Sólido transparente	
35	T.O.	30	D ₂	1,0	30		Sólido opaco 1,15 g/cc	
45	T.O.	30	D ₂	1,0	35		Sólido opaco 1,04 g/cc	
30	C ₁₁	30	D ₁	1,0	15		Rígido transparente	
32	C ₁₂	30	D ₁	0,5	15	30	Transparente 1,25 g/cc	
46	C ₁₃	30	D ₂	1,0	25	40	Transparente 1,09 g/cc	
37	C ₁₄	3	D ₁	0,5	15		Transparente	

406504



1

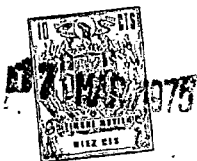
NOTAS AL PIE:

- A 86,7 - Aducto de óxido de propileno-glicerina con un peso molecular medio de 260
- 150 - Aducto de óxido de propileno-glicerina con un peso molecular medio de 450
- 5 75,9 - Aducto de óxido de propileno-glicerina con un peso molecular medio de 228
- 30,7 - Glicerina
- 44,7 - Trimetilolpropano
- 10 85 - Aducto de óxido de propileno-pentaeritritol con un peso molecular medio de 424

- B 144 - Di-isocianato de difenilmetano dimerizado
- 132 - Di-isocianato de metilendifenilo hidrogenado
- 15 94 - Di-isocianato de xilileno
- 87 - Di-isocianato de toluileno
- 84 - Di-isocianato de hexametileno
- 133 - Polifenilisocianato de polimetileno

- C P4000 - Polipropilenglicol de peso molecular medio 4000
- 20 P3000 - Polipropilenglicol de peso molecular medio 3000
- P1000 - Polipropilenglicol de peso molecular medio 1000
- C₁ - Aducto de óxido de etileno-óxido de propileno-alcohol alílico protegido con metilo de peso molecular medio 18000
- 25 C₂ - Aducto de óxido de propileno-butanol de peso molecular medio 2000
- C₃ - Aducto de óxido de etileno-óxido de propileno-glicerina de peso molecular medio 10.000
- 30 C₄ - Aducto de epiclorohidrina-propilenglicol de peso molecular medio 2000

406504



1

NOTAS AL PIE: (continuación)

5

C C₅ - Aducto de óxido de propileno-glicerina protegido con óxido de etileno de peso molecular medio 4700.

C₆ - Aducto de óxido de propileno-glicerina de peso molecular medio 3000

C₇ - Aducto de óxido de propileno-glicerina de peso molecular medio 1500

C₈ - Aducto de óxido de propileno-glicerina de peso molecular medio 700

10

C₉ - Aducto de óxido de etileno-óxido de propileno-glicerina de peso molecular medio 4100

C₁₀ - Aducto de óxido de propileno-butanol de peso molecular medio 1000

T.O.- tall-oil destilado

15

C₁₁ - 1,2,4-triclorobenceno

C₁₂ - Fosfato de tri(2-cloroetilo)

C₁₃ - Tetrámero cíclico de óxido de propileno

C₁₄ - Tetrabromometano

20

D D₁ - Octoato de plomo, 1 cc conteniendo 24 % de plomo

D₂ - Octoato estannoso

25

De forma similar se obtienen otros artículos de resina opaca cuando el componente C está seleccionado entre parafinas cloradas, aceite de semilla de lino, ácido oleico, trietilbencono, cimeno y fosfito de tributilo. Se obtienen artículos de resina transparente cuando el componente C está seleccionado entre 3-metilsulfolano, fosfonato de bis(2-bromopropil)-2-bromopropano, fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, carbonato de bis(2-cloroetilo), carbonato de propileno, tetrámero cíclico de óxido de etileno, pentámero cíclico de óxido de propileno; ácido 2-etilhexanoico, bromo-

30



1 formo, hexaclorobutadieno, 1,10-dibromodecano, tricloropropano, éter difenílico, acetofenona, α -cloronaftaleno y tetrahidronaftaleno.

EJEMPLO 25

5 Se sigue el mismo procedimiento del Ejemplo 1 empleando los siguientes componentes:

30 g del producto de la reacción entre la glicerina y el óxido de propileno hasta un peso molecular de 260 aproximadamente,

10 30 g de 1,2,4-trietilbenceno (p.e. aproximado: 215°C),

30 g de di-isocianato de tolueno,
0,4 cc de octoato de plomo.

15 Alrededor de unos 30 segundos después de la adición del catalizador, la mezcla solidifica súbitamente en un sólido rígido y opaco. Cuarenta y cinco segundos después de la adición del catalizador, la pieza colada es desmoldeada y tiene una densidad de 1,12 g/cc.

20 Se realizó una prueba comparativa empleando 30 g de etilbenceno (p.e. aproximado: 136°C) en lugar de trietilbenceno. Veinte segundos después de la adición del catalizador, la mezcla se hinchó súbitamente con formación de grandes burbujas para dar una pieza colada rígida expandida con una densidad aparente de 0,67 g/cc.

25

EJEMPLO 26

Se sigue el mismo procedimiento del Ejemplo 1 empleando la siguiente composición:

40 g del poliol del Ejemplo 1,

30 40 g de di-isocianato de tolueno (mezcla 80/20 de isómeros 2,4 y 2,6),

406504



1 40 g de parafina clorada líquida "Chlorowax"
nº 40 (marca comercial),

0,5 cc de octoato de plomo.

5 La mezcla solidifica rápidamente formando una
pieza colada densa y rígida, con una densidad superior a
1 g/cc.

10 Se realizó una prueba comparativa empleando 30 g
de percloroetileno (p.e. = 121°C) en lugar de la parafina
clorada líquida. La mezcla anterior experimentó una súbita
expansión dentro de unos 15 segundos después de la adición
del catalizador, formando una masa rígida celular no uni-
forme con una densidad de 0,48 g/cc.

EJEMPLO 27

15 Se sigue el mismo procedimiento del Ejemplo 1
empleando la siguiente composición:

45 g del poliol del Ejemplo 1,

45 g de di-isocianato de tolueno,

20 30 g de aducto de óxido de propileno-glicerina
protegido con óxido de etileno con un peso molecular medio
de 4700,

0,4 cc de octoato de plomo (24 % de Pb).

25 Esta mezcla se cuele en una bandeja de tereftala-
to de polietileno y se encuentra que solidifica formando
una lámina transparente en menos de un minuto después de la
adición del catalizador. Esta lámina se saca del molde en
menos de 2 minutos después de la adición del catalizador
y tiene las propiedades físicas indicadas en la tabla dada
más adelante.

30 Se realizó una prueba comparativa empleando 105 g
del aducto de óxido de propileno-glicerina con un peso equi

406504



1 valente OH de 232 en lugar del poliol del Ejemplo 1. Esta
 mezcla también fué colada en una bandeja de tereftalato de
 polietileno y se encontró que solidificaba 35 segundos des-
 pués de la adición del catalizador. La lámina colada trans-
 5 parente, cauchífera y débil, se sacó del molde alrededor
 de 20 minutos después de la adición del catalizador y presen-
 taba las propiedades indicadas en la siguiente tabla, que
 señalan que los polioles con un peso equivalente OH supe-
 rior a 230 no forman los productos de esta invención, es
 10 decir, el porcentaje de alargamiento es superior al 30 %.

<u>Polímero</u>	<u>Resistencia a la tracción límite</u>	<u>Alarga- miento</u>	<u>Dureza</u>
Esta invención	6540 psi (393 kg/cm ²)	20 %	85 Shore D
Prueba comparativa	104 psi (7,3 kg/cm ²)	92 %	45 Shore A

15 Los siguientes ejemplos indican el uso de las co-
 rrientes subproducto que contienen mezclas de compuestos
 con productos aromáticos.

EJEMPLO 28

20 Se sigue el mismo procedimiento del Ejemplo 1 em-
 pleando la siguiente composición:

60 g de un aducto de sacarosa-óxido de propileno
 con un peso equivalente OH de 160,

30 g de di-isocianato de tolueno,

60 g de aducto de óxido de propileno-glicerina
 25 con un peso molecular medio de 3000,

0,5 cc de octoato de plomo (24 % de Pb).

La mezcla se cuele en forma de lámina en una ban-
 deja de tereftalato de polietileno y se deja curar durante
 la noche a la temperatura ambiente para preparar el panel A.

30 Se realiza una prueba comparativa empleando 60 g

406504



1 de ftalato de dioctilo en lugar del aducto de glicerina-
óxido de propileno. La mezcla se cuele en forma de lámina
en una bandeja de tereftalato de polietileno y se deja cu-
rar durante la noche a la temperatura ambiente para prepa-
5 rar el panel B.

Después de curado durante la noche, cada uno de
los paneles A y B citados son pulverizados con esmalte ne-
gro en unas tiras de 2" (51 mm) de anchura. Después de 2 ho-
ras de secado a la temperatura ambiente, se encuentra que
10 el revestimiento de pintura se adhiere pobremente al panel
B, un ejemplo de la técnica anterior, pero está bien adhe-
rido al panel A, ejemplo de esta invención.

Otra porción de cada uno de los paneles A y B se
pulveriza con una pintura blanca corriente en tiras de 2"
15 (51 mm) de anchura. La pintura seca dentro de una hora so-
bre el panel A, perteneciente a esta invención, mientras
que el panel B, de la técnica anterior, está todavía pega-
joso al cabo de 6 horas.

Después de 72 horas de secado a la temperatura
20 ambiente, rayando con la uña se arranca la pintura del pa-
nel B, de la técnica anterior; mientras que el panel A,
de esta invención, resiste al arrancado de la pintura por
rascado con la uña. Frotando con un paño seco ejerciendo
presión con un dedo, también se separa la pintura del panel
25 B, de la técnica anterior; mientras que mediante este en-
sayo no se separa nada de pintura del panel A, de esta in-
vención.

Algunos catalizadores del tipo de amina catalizan
la reacción del uretano para formar productos de solidifi-
30 cación instantánea, pero los productos resultantes son de

406504

07



1 baja densidad, es decir inferior a 1 g/cc aproximadamente
y contienen muchas burbujas que afectan adversamente a sus
propiedades físicas. Esta inoperancia de los catalizadores
del tipo de amina en lo que se refiere a esta invención es
5 demostrada mediante las siguientes pruebas comparativas.

PRUEBAS COMPARATIVAS CON CATALIZADORES DEL TIPO DE AMINA

Se sigue el mismo procedimiento del Ejemplo 1 em-
pleando la siguiente composición:

- 10 30 g del poliol del Ejemplo 1,
- 30 g de aducto de óxido de propileno-glicerina
con un peso molecular medio de 3000,
- 30 g de di-isocianato de toluileno,
- 1 cc de una solución al 33 % de dietilentriamina
en dipropilenglicol.

15 La mezcla solidifica lentamente dentro de unos
90 segundos para producir un polímero cauchífero, opaco y
pegajoso, que contiene muchas burbujas y que tiene una den-
sidad de 0,6 g/cc. La pieza colada puede ser desmoldeada con
dificultad al cabo de 120 segundos.

20 De forma similar, se emplean 2 cc de trietilamina
en lugar de la solución de dietilentriamina. La mezcla soli-
difica lentamente dentro de unos 60 segundos y puede ser des-
moldeada con dificultad dentro de unos 90 segundos. El pro-
ducto es un sólido rígido y opaco que tiene muchas burbujas
25 y una densidad de 0,63 g/cc aproximadamente.

30 También se emplean 2 cc de N,N,N',N'-tetrametil-
1,3-butanodiamina en lugar de la dietilentriamina. La mezcla
solidifica lentamente dentro de unos 120 segundos para formar
un producto espumoso, pegajoso y opaco que tiene una densi-
dad de 0,51 g/cc.



406504

PRUEBAS DE EXPOSICION A DISOLVENTE

1

Se prepararon tres piezas coladas rígidas por el procedimiento del Ejemplo 1, empleando las siguientes formulaciones:

5

Formulación A (Esta invención):

30 g del producto de reacción de glicerina con óxido de propileno en una relación molar de alrededor de 1:3 respectivamente,

30 g de di-isocianato de tolueno,

10

30 g de polipropilenglicol con un peso molecular medio de 4000,

1 cc de octoato de plomo (24 % de Pb).

Formulación B (Esta invención):

15

30 g del producto de reacción de glicerina y óxido de propileno a una relación molar de alrededor de 1:3 respectivamente,

30 g de di-isocianato de tolueno,

20 g de triclorobenceno,

0,2 cc de octoato de plomo.

20

Formulación C (Técnica anterior):

30 g del producto de reacción de glicerina y óxido de propileno en una relación molar de alrededor de 1:3 respectivamente,

30 g de di-isocianato de tolueno,

25

30 g de ftalato de di-isodecilo,

1 cc de octoato de plomo (24 % de Pb).

30

Todas las formulaciones anteriores A, B y C solidificaron bruscamente dando una pieza colada rígida y densa dentro de los 30 segundos después de la adición del catalizador y fueron desmoldeadas dentro de los 60 segundos.

406504



1

Se cortaron varias muestras de $1/4 \times 3/4 \times 1 \ 3/4$ pulgadas (6,4 x 19 x 44,4 mm) de las piezas coladas de las formulaciones A, B y C y se sumergieron en diversos disolventes a la temperatura ambiente. Se realizaron observaciones

5

periódicas para determinar el estado de cada muestra de la exposición a los disolventes. Los disolventes y las observaciones se encuentran en la siguiente tabla.

10

15

20

25

30

406504 406504



1

Observaciones

Disolvente	Formulación A	Formulación B	Formulación C
Acetona	Ningún cambio después de 1 hora de exposición	Ningún cambio después de 1 hora de exposición	Se desarrollan intensas grietas después de 1 hora de exposición
Tetrahidrofurano	Ligeras trazas de agrietamiento	No ensayada	Intenso agrietamiento e hinchamiento después de 1 hora de exposición
Cloruro de metileno	Ligeras trazas de agrietamiento después de 1 hora de exposición	Ningún cambio después de 1 hora de exposición	Intenso agrietamiento con partículas que se separan de la muestra después de 1 hora de exposición
Dicloruro de etileno	Intacto después de 36 horas de exposición	Ningún cambio después de 5 horas de exposición	Desarrollo de intensas grietas al cabo de 5 horas de exposición, desintegración total en partículas discretas después de 36 horas de exposición
Acetato de etilo	Ningún cambio después de 36 horas de exposición	Ningún cambio después de 7 horas de exposición	Ligera decrepitación en partícu- las discretas después de 7 horas y desintegración total después de 36 horas de exposición
Metil-isobutilcetona	Ningún cambio después de 36 horas de exposición	No ensayada	Ligero hinchamiento después de 36 horas de exposición.

El ejemplo anterior demuestra claramente la superior resistencia a los disolventes de la composición de esta invención, formulaciones A y B, en comparación con la de la técnica anterior, formulación C.

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

20

25

30

406504

40

	Observaciones	
	Formulación A	Formulación B
1	<u>Disolvente</u>	
	Acetona	Ningún cambio después de 1 hora de exposición
5	Tetrahidrofurano	Ligeras trazas de agrietamiento
	Cloruro de metileno	Ningún cambio después de 1 hora de exposición
10	Dicloruro de etileno	Intacto después de 36 horas de exposición
	Acetato de etilo	Ningún cambio después de 36 horas de exposición
15	Metil-isobutilcetona	Ningún cambio después de 36 horas de exposición

El ejemplo anterior demuestra claramente la superior resistencia de esta invención, formulaciones A y B, en comparación con la de

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debe

20

25

30

406504

406504



Observaciones

Formulación A	Formulación B	Formulación C
Después de 1 hora de exposición	Ningún cambio después de 1 hora de exposición	Se desarrollan intensas grietas después de 1 hora de exposición
Pruebas de agrietamiento	No ensayada	Intenso agrietamiento e hinchamiento después de 1 hora de exposición
Pruebas de agrietamiento hora de exposición	Ningún cambio después de 1 hora de exposición	Intenso agrietamiento con partículas que se separan de la muestra después de 1 hora de exposición
Después de 36 horas de exposición	Ningún cambio después de 5 horas de exposición	Desarrollo de intensas grietas al cabo de 5 horas de exposición, desintegración total en partículas discretas después de 36 horas de exposición
Después de 36 horas de exposición	Ningún cambio después de 7 horas de exposición	Ligera decrepitación en partículas discretas después de 7 horas y desintegración total después de 36 horas de exposición
Después de 36 horas de exposición	No ensayada	Ligero hinchamiento después de 36 horas de exposición.

La anterior demuestra claramente la superior resistencia a los disolventes de las composiciones A y B, en comparación con la de la técnica anterior, formulación C.

El Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

406504



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un método para la producción de un artículo de uretano rígido, sólido, caracterizado porque comprende - hacer reaccionar (A) un polietér-poliol que tiene de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 230 con (B) un poli-isocianato orgánico en presencia de (C) un compuesto modificador líquido con un punto de ebullición superior a 150° C y (D) un catalizador que no contiene amina para provocar la reacción de condensación del uretano, y caracterizándose además porque los componentes A y B proporcionan una relación NCO a OH de 0,8 a 2, porque el componente C es un hidroxilo que contiene un compuesto de polioxialquileno modificado con un grupo éster con un peso molecular superior a 700, un compuesto de polioxialquileno no-hidroxilado, un aceite graso, un ácido graso, un fosfato orgánico, un fosfito orgánico, un fosfonato orgánico, un carbonato orgánico, un éter cíclico, una sulfona cíclica, un compuesto aromático hidrogenado o que no contiene éster, un compuesto alifático halogenado, o mezclas de los mismos, porque el componente C comprende del 20 al 50% del peso total de los componentes A, B y C y porque el componente D se encuentra presente del 0,2 al 10 partes por ciento del peso total de los componentes A, B y C excepto cuando el componente D se encuentra presente: (1) de 0,2 a 50 partes por ciento, cuando C es un compuesto alifático halogenado, (2) de 0,2 a 5 partes por ciento cuando el componente C es un compuesto alifático halogenado que contiene hidroxilo con un peso equivalente de hidroxilo inferior a 500, o (3) - de 0,01 a 10 partes por ciento cuando el componente C es



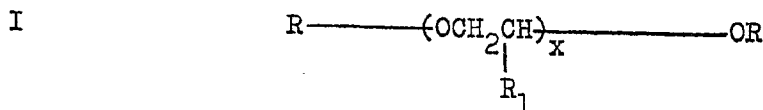
406504

1 un compuesto alifático halogenado o un compuesto aromáti-
co que no contiene ester.

5 2. Un método según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque los componentes A y B proporcionan una relación
NCO a OH de 0,95 a 1,1 porque el componente C comprende
del 30 al 50% del peso total, de los componentes A, B y C
y el componente D se encuentra presente del 0,5 al 3 par-
tes por ciento del total de los componentes A, B y C.

10 3. Un método según las reivindicaciones 1 o a 2 ca-
racterizado porque el catalizador es un compuesto organo-
metálico de estaño, cinc, plomo, mercurio, cadmio, bismu-
to o antimonio.

15 4. Un método según cualquiera de las Reivindicacio-
nes 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de polioxial-
quileno no hidroxilado tiene la fórmula I



20 donde cada radical R es independientemente un radical hi-
drocarbonado saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de -
carbono, cada radical R₁ es independientemente hidrógeno,
un grupo arilo o un grupo alquilo o haloalquilo de 1 o 2
átomos de carbono, con la condición de que los grupos ha-
loalquilo constituyen el 10% o menos de los grupos R₁ y x
es un número suficiente para proporcionar compuestos de po-
25 lioxialquileno con un peso molecular comprendido entre - -
700 y 7000.

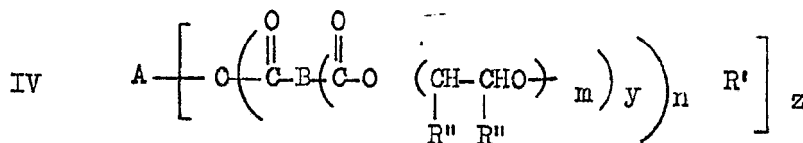
30 5. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones
1 a 3, caracterizado porque el compuesto de polioxialquile-
no hidroxilado tiene la fórmula II

MM

406504



1



5

donde A es el resto de un compuesto iniciador de 1 a 8 grupos hidroxilo, B es el resto exento de grupos carboxilo de un anhídrido interno de un ácido alifático acíclico, saturado o insaturado, un ácido policarboxílico aromático, derivados halogenados y mezclas de los mismos, R' es hidrógeno o un hidrocarburo saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, cada radical R'' es independientemente hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, halometilo, fenilo, fenoximetilo y alcoximetilo, con la condición de que un R'' es hidrógeno, m tiene un valor medio de 1 a 2, y tiene un valor de 1 a 2, n tiene un valor de 1 a 5 y x tiene un valor de 1 a 8, con la condición además de que el políéter modificado tiene un peso equivalente de hidroxilo superior a 500 cuando se encuentran presentes tres o más grupos hidroxilo y superior a 700 cuando se encuentran presentes dos o menos grupos hidroxilo.

10

15

20

8. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador D está seleccionado entre octoato estannoso y octoato de plomo.

25

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UN ARTICULO DE URETANO - - RIGIDO.

30

