

(REF.: Dow Case No 15,721-F)

407802



106

FC. 6-VI-75

Int. Cl.: 2086

NUMERO 407.802

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 929 East Main Street, MIDLAND, MICHIGAN

ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARA

CION DE RESINAS DE URETANO, SOLIDO Y

RIGIDO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 191.343 del 21-10-71  
l. a.



1 Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de resinas de uretano sólido y rígido y a composiciones que cuando se mezclan con un catalizador adecuado solidifican rápidamente.

5 Ya ha sido indicado que los compuestos alifáticos halogenados con puntos de ebullición superiores a 150°C pueden ser empleados en las composiciones de poliuretano de rápida solidificación.

10 Ahora se ha descubierto inesperadamente que los compuestos alifáticos halogenados líquidos que contienen un sustituyente hidroxilo reactivo con un grupo isocianato y con un punto de ebullición inferior a 150°C, pueden ser empleados en las composiciones de poliuretano de rápida solidificación cuando se mezclan con un poliéter-poliol, un poli-isocianato orgánico y un catalizador no amínico.

15 Los artículos de poliuretano rígidos de esta invención se obtienen mezclando íntimamente:

20 (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, teniendo el poliol un peso equivalente de hidroxilo de 60 como mínimo e inferior a 230,

(B) un poli-isocianato orgánico,

25 (C) un compuesto modificador alifático halogenado líquido, conteniendo un grupo hidroxilo reactivo con un grupo isocianato y un punto de ebullición inferior a 150°C a la presión atmosférica y

(D) un catalizador organometálico para provocar la formación de uretano;

30 y donde los componentes A y B se encuentran en cantidades

407802<sup>3</sup>



16

1   tales que proporcionan una relación NCO:OH comprendida entre  
0,8 y 2 y preferiblemente entre 0,95 y 1,1; el componente  
C se encuentra en unas proporciones comprendidas entre 0,1  
y 10 y preferiblemente entre 0,2 y 5 % de la suma de los pe-  
5   sos de A, B y C; y D se encuentra en proporciones de 0,02 a  
5 % preferiblemente de 0,1 a 2 % de la suma de los pesos de  
A, B y C.

10        Cuando el compuesto líquido (Componente C) es em-  
pleado en cantidades superiores al 10 %, el producto no es  
sólido sino un material espumado con grandes celdillas irre-  
gulares.

15        El término poliuretano rígido en el sentido emplea-  
do aquí se define como un producto de poliuretano con un va-  
lor del alargamiento inferior al 100 % y una densidad de  
1 g/cc como mínimo.

20        Los compuestos iniciadores adecuados conteniendo  
de 3 a 8 grupos hidroxilo, que son empleados para preparar  
los polioles (Componente A) utilizados en esta invención,  
son, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritri-  
tol, sorbitol, sacarosa y sus mezclas.

25        Los compuestos epoxi vecinales adecuados que pue-  
den hacerse reaccionar con los compuestos iniciadores para  
preparar los polioles empleados como componente A en esta  
invención son, por ejemplo, los óxidos de alquileno infe-  
rior y óxidos de alquileno 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.

30        Los catalizadores organometálicos adecuados para



1 la formación de uretanos son, por ejemplo, compuestos orga-  
nometálicos de estaño, cinc, plomo, mercurio, cadmio, bismu-  
to, cobalto, antimonio, hierro, por ejemplo sales metálicas  
de un ácido carboxílico de 2 a 20 átomos de carbono como,  
5 por ejemplo, octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño,  
diacetato de dibutilestaño, acetilacetato férrico, octoa-  
to de plomo, oleato de plomo, propionato fenilmercurico,  
naftenato de cobalto, naftenato de plomo y mezclas de los  
mismos.

10 Se prefiere emplear los catalizadores en forma  
líquida. Los catalizadores que no son normalmente líquidos  
se agregan preferiblemente en forma de solución en un disol-  
vente. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, ftalato  
de dioctilo, polioxialquilenglicoles, esencias minerales,  
15 dipropilenglicol y sus mezclas.

Como ya se ha indicado, los compuestos alifáticos  
halogenados líquidos adecuados, que pueden ser empleados en  
esta invención, comprenden los compuestos alifáticos haloge-  
nados con un punto de ebullición inferior a 150°C y un sus-  
tituyente hidroxilo que es reactivo con un grupo isocianato.  
20 Preferiblemente, los compuestos alifáticos halogenados líqui-  
dos son monohidroxialcanos conteniendo de 2 a 4 átomos de  
carbono y un halógeno con un número atómico de 9 a 35.

25 Son adecuados entre estos compuestos, por ejemplo,  
los que contienen de 2 a 4 átomos de carbono como 2-cloroeta-  
nol monohidroxilado, 2,2-dicloretnol, 1-cloro-2-propanol,  
1-bromo-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol, 1,1-dicloro-  
2-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, trifluoretanol, monofluor  
etanol y mezclas de dos o más de estos compuestos.

30 Los poli-isocianatos adecuados que pueden ser em-

407802



1 pleados como componente B en las composiciones de esta in-  
vención son, por ejemplo, cualquier poli-isocianato orgáni-  
co de dos o más grupos NCO por molécula y ningún otro sus-  
tituyente capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo del  
5 compuesto polioxialquilénico. Los poli-isocianatos adecua-  
dos son, por ejemplo, di-isocianato de 2,4-tolueno, di-iso-  
cianato de 2,6-tolueno, di-isocianato de xilileno, di-iso-  
cianato de hexametileno, di-isocianato de p,p'-difenilme-  
tano, di-isocianato de p-fenileno, di-isocianato de metilen  
10 difenilo hidrogenado, di-isocianato de naftaleno, di-isocia-  
nato de dianisidina, isocianato de polimetilenpolifenilo y  
mezclas de uno o más de éstos.

15 Otros isocianatos orgánicos que pueden ser emplea-  
dos adecuadamente y que deben ser incluidos dentro del tér-  
mino poli-isocianato orgánico son los prepolímeros termina-  
dos en isocianato preparados a partir de los polioles ante-  
riormente mencionados.

20 Los artículos de poliuretano rígidos se preparan  
por rápida solidificación de la mezcla de componentes de  
esta invención. Se prefiere mezclar íntimamente los compo-  
nentes representados por A, el poliol, B, el poli-isociana-  
to y C y después añadir y mezclar la mezcla resultante con  
el componente D, el catalizador. Pueden emplearse disposi-  
tivos dispensadores mecánicos utilizando dos o más corrien-  
25 tes de cada componente individual o mezclas de componentes  
que se introduce en el dispositivo dispensador.

30 En las composiciones de esta invención, pueden em-  
plearse sin apartarse de los límites de la misma, otros com-  
ponentes tales como cargas inertes como, por ejemplo, arena,  
microesferas, fibras de vidrio, amianto, gránulos de alumi-

407802

16



1      nio, carburo de silicio en polvo y similares, agentes colo-  
rantes como pigmentos y tintes, incluidos por ejemplo el óxi-  
do crómico y el óxido férrico y sus mezclas.

5      Los artículos de solidificación rápida de es-  
ta invención pueden ser sacados del molde al cabo de 5 minu-  
tos, y habitualmente al cabo de 3 minutos y frecuentemente  
al cabo de 1 minuto desde el momento en que el catalizador  
se combina con la mezcla. La aplicación de fuentes externas  
de calor no es necesaria aunque en algunas circunstancias  
10     puede ser conveniente post-curar los productos con objeto  
de desarrollar ciertas propiedades.

15     Las composiciones de esta invención no solamente  
pueden ser desmoldeadas dentro de 5 minutos y con frecuen-  
cia en menos de 1 a 3 minutos sino que los artículos cola-  
dos producidos a partir de las mismas han desarrollado su-  
ficientes propiedades de resistencia para ser empleados  
inmediatamente después de enfriados a la temperatura ambien-  
te para su objetivo previsto. Los artículos colados están  
calientes o templados al tacto inmediatamente después de  
20     sacarlos del molde debido al calor exotérmico generado du-  
rante la reacción.

25     Por lo tanto, se trata de una valiosa contribución  
a la técnica del moldeo de uretanos, ya que la productivi-  
dad puede ser aumentada empleando una cantidad dada de  
moldes.

30     La elección del catalizador implica el retraso de  
tiempo deseado entre la mezcla del catalizador con los reac-  
tivos y la solidificación "instantánea" de la mezcla líquida.  
Por ejemplo, si se utiliza di-isocianato de tolueno  
junto con un poliol que es el producto de reacción de glice

407802



1 rina con óxido de propileno y con un peso molecular medio  
de 260 y un compuesto alifático halogenado hidroxilado que  
hierve por debajo de 150°C, entonces la adición de un 1 %  
del catalizador octoato estannoso producirá un tiempo de re-  
5 traso o inducción de 10 segundos antes de que la mezcla  
"congele" o solidifique súbitamente en un sólido. El empleo  
de dilaurato de dibutilestano al mismo nivel de catalizador  
amplía este tiempo de inducción a 20 segundos y el propiona-  
to fénilmercúrico presenta un tiempo de inducción de 120 se-  
10 gundos antes de que se produzca una solidificación extraor-  
dinariamente rápida.

El cambio de isocianato por uno menos reactivo,  
es decir, la sustitución de di-isocianato de tolueno por  
di-isocianato de hexametileno aumenta correspondientemente  
15 el tiempo de inducción antes de que tenga lugar la solidifi-  
cación rápida.

Los materiales adecuados a partir de los cuales  
pueden prepararse moldes apropiados para la colada de las  
composiciones de esta invención son los polímeros como, por  
20 ejemplo, polietileno, polipropileno y sus copolímeros como,  
por ejemplo, poliuretanos, elastómeros de polisiloxano, re-  
sinas de poli(tereftalato de etileno), poliepóxidos curados  
y mezclas de estos productos.

Se prefiere emplear moldes de paredes relativamen-  
25 te delgadas o moldes con una capacidad térmica o conductivi-  
dad térmica baja. Los moldes pesados de materiales con una  
conductividad térmica relativamente alta como el aluminio,  
cobre, hierro o acero, pueden plantear problemas de curado,  
es decir, es posible que los reactivos no puedan ser des-  
30 moldeados fácilmente a no ser que el molde sea precalentado



477802

1 a 50-90°C, especialmente cuando se cuelean secciones relativamente delgadas. Sin embargo, la gran capacidad térmica del molde es relativamente baja en comparación con la cantidad de calor liberado en la colada.

5 Las composiciones de esta invención son útiles, aunque sin estar limitadas a ellos, en usos tales como material de colada para la preparación de superficies de apoyo, arandelas anulares, objetos decorativos, muebles o piezas para muebles, transmisiones u otros componentes de la  
10 maquinaria y tapones y tapas roscados protectores.

EJEMPLO 1

En una vasija adecuada se mezclan íntimamente  
15 80 g de un poliéter-poliol que es el producto de reacción de glicerina con óxido de propileno en una relación molar de 1:3 respectivamente y con un peso molecular de 260, 1 cc (aproximadamente 1,2 g) de 2-cloroetanol y 80 g de una mezcla 80/20 de los isómeros 2,4 y 2,6 del di-isocianato de tolueno.

20 Una vez bien mezclados los componentes anteriores, se añaden 0,55 cc de octoato de plomo (conteniendo 24 % de plomo) agitando rápidamente y la mezcla resultante se vierte en una bandeja de poli(tereftalato de etileno). Diez segundos después de introducir y agitar el catalizador, la  
25 mezcla solidifica repentinamente en forma de lámina transparente (sólida y rígida), con un espesor de 6,4 mm, que es desmoldeada al cabo de 40 segundos después de haber añadido el catalizador. La pieza colada sólida, densa y rígida resultante tiene una resistencia a la tracción de 15.500 psi  
30 (1090 kg/cm<sup>2</sup>), un alargamiento del 8 % y una densidad de

407802<sup>10</sup>



1 1,1 g/cc.

EJEMPLO 2

En una vasija adecuada, se mezclan los siguientes componentes:

- 5 50 g del producto de reacción de 3 moles de óxido de propileno con 1 mol de glicerina  
50 g de una mezcla 80/20 de di-isocianato de tolueno 2,4/2,6  
5 g de etilenclorohidrina (2-cloroetanol).

10 Después de haber mezclado bien los componentes anteriores, se añade 1 cc de octoato de plomo (24 % de Pb) y la mezcla se vierte en un vaso de polietileno. La mezcla líquida solidifica instantáneamente formando un sólido blanco y opaco en 8 segundos después de haber introducido y agitado el catalizador. Al cabo de 15 minutos después de la  
15 adición del catalizador, el polímero sólido se saca del molde y tiene una densidad de 1,17 g/cc.

EJEMPLO 3

En una vasija adecuada se mezclan los siguientes componentes:

- 20 50 g del producto de reacción de 3 moles de óxido de propileno con 1 mol de glicerina  
50 g de una mezcla 80/20 de di-isocianato de tolueno 2,4/2,6  
0,3 g de etilenclorohidrina.

25 Después de la adición y mezclado de 0,6 cc de octoato de plomo (24 % de plomo), la mezcla se vierte en un vaso de polietileno. Después de 10 segundos de la adición del catalizador, la mezcla solidifica repentinamente y al  
30 cabo de 20 segundos de la adición del catalizador, se saca una pieza colada opaca, blanca y sólida, con una densidad de 1,2 g/cc.

407802



16 FEB 1975

1 Este experimento comparativo demuestra que el uso  
de un modificador alifático halogenado de bajo punto  
de ebullición, en cantidades superiores al 10 % del peso de  
los componentes A, B y C, da lugar a la formación de produc-  
5 tos con grandes celdillas o burbujas irregulares y una den-  
sidad inferior a 1 g/cc.

En una vasija adecuada se mezclan los siguientes  
componentes:

10 50 g del producto de reacción de óxido de propileno con gli-  
cerina, en una relación molar de 3:1 aproximadamente y  
con un peso equivalente OH de alrededor de 87.

50 g de una mezcla 80/20 de isocianato de tolueno 2,4/2,6  
15 g de etilenclorohidrina.

15 Después de haber añadido 0,6 cc de octoato de plo-  
mo (24 % de plomo), se combina la mezcla y se vierte en un  
vaso de polietileno. Al cabo de unos 10 segundos de la adi-  
ción del catalizador, la mezcla comienza a hincharse y pro-  
duce una pieza colada espumada con grandes celdillas o burbu-  
20 jas irregulares y una densidad de 0,55 g/cc.

Este experimento comparativo demuestra que cuando  
no se emplea ningún modificador alifático halogenado de ba-  
jo punto de ebullición, las piezas coladas resultantes pre-  
sentan grandes celdillas o burbujas irregulares y una densi-  
25 dad inferior a 1 g/cc.

En una vasija adecuada se mezclan los siguientes  
componentes:

30 50 g del producto de reacción de óxido de propileno con gli-  
cerina, en una relación molar de 3:1 aproximadamente y  
con un peso equivalente OH de alrededor de 87

407802



1 50 g de una mezcla 80/20 de di-isocianato de tolueno 2,4/2,6.

Después de haber añadido 0,6 cc de octoato de plomo (24 % de plomo), se combina la mezcla y se vierte en un vaso de polietileno. Al cabo de unos 10 segundos, solidifica la mezcla y en el siguiente intervalo de 1 a 4 minutos, la pieza colada se hincha hasta alrededor de tres veces su volumen original. El producto tiene una densidad de 0,38 g/cc.

EJEMPLO 4

10 En una vasija adecuada se mezclan los siguientes componentes:

50 g del producto de reacción de unos 3 moles de óxido de propileno con un mol de glicerina

50 g de una mezcla 80/20 de di-isocianato de tolueno 2,4/2,6  
1 cc de 1-cloro-2-propanol.

15 Después de haber añadido 0,1 cc de octoato de plomo (24 % de plomo), se combina la mezcla y se vierte en un vaso de polietileno. Al cabo de 10 segundos de la adición del catalizador, la mezcla solidifica repentinamente y al  
20 cabo de 20 segundos de la adición del catalizador, se saca del molde una pieza colada sólida y densa, con una densidad de 1,18 g/cc.

EJEMPLO 5

25 En una vasija adecuada se mezclan los siguientes componentes:

30 g del producto de reacción de unos 4 moles de óxido de propileno con 1 mol de pentaeritritol

30 g de una mezcla 80/20 de di-isocianato de tolueno 2,4/2,6  
1 cc de etilenclorhidrina.

30 Después de haber añadido y mezclado 0,6 cc de oc-



# 407802

1 toato de plomo (24 % de plomo), la mezcla se cuele en un  
 vaso de polietileno. Al cabo de 8 segundos después de la  
 adición del catalizador, la mezcla solidifica repentinamen-  
 5 tw y al cabo de 15 segundos después de la adición del cata-  
 lizador, se saca del molde una pieza colada rígida y sólida,  
 con una densidad de 1,07 g/cc.

## EJEMPLO 6

En una vasija adecuada se mezclan los siguientes  
 componentes:

- 10 30 g del producto de reacción de unos 4 moles de óxido de  
 propileno con 1 mol de pentaeritritol
- 32 g de di-isocianato de xilileno
- 1 g de etilenclorhidrina.

15 Después de haber añadido y mezclado 0,5 cc de  
 octoato de plomo (24 % de plomo), la mezcla se cuele en un  
 vaso de polietileno y después de 25 segundos de la adición  
 del catalizador, la mezcla solidifica instantáneamente y  
 al cabo de 45 segundos de la adición del catalizador, se  
 20 saca del molde una pieza colada rígida y blanca, translúci-  
 da y densa, con una densidad de 1,14 g/cc.

Se preparan composiciones de poliuretano de rápida  
 solidificación, rígidas, similares, siguiendo los procedi-  
 mientos anteriores y utilizando compuestos modificadores  
 25 halohidroxilados afines, como 1-bromo-2-propanol, trifluor-  
 etanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol, etc, solos o en mezclas  
 entre sí.

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

407802



1976

1

REIVINDICACIONES

5

10

15

1. Procedimiento mejorado para la preparación de resinas de uretano, sólido y rígido, caracterizado por hacer reaccionar (A) un poliéterpoliol que contiene de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico de 60 a 230 con (B) un poli-isocianato orgánico en mezcla con (C) un monohidroxicano halogenado líquido que tiene un punto de ebullición inferior a 150°C y un grupo hidroxilo que es reactivo con un isocianato en presencia de (D) un catalizador organometálico para facilitar la formación de uretano, estando seleccionadas las proporciones de A y B de manera que proporcionen una relación de isocianato a hidroxilo comprendida entre 0,8 y 2, estando presente el componente C en una proporción de 0,1 a 10 partes por 100 partes de la suma de los pesos de A, B y C, y estando presente el componente D en una proporción de 0,02 a 5 partes por 100 partes de la suma de los pesos de A, B y C.

20

25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las proporciones de A y B están seleccionadas de manera que proporcionen una relación de isocianato a hidroxilo comprendida entre 0,95 a 1,1, el componente C está presente en una proporción de 0,2 a 5 partes por 100 partes de la suma de los pesos de A, B y C y el componente D está presente en una proporción de 0,1 a 2 partes por 100 partes de la suma de los pesos de A, B y C.

30

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque el componente C es un monohidroxicano halogenado de 2 a 4 átomos de carbono que contiene por lo menos un sustituyente halógeno que tiene un número atómico

407802



1

comprendido entre 9 y 35.

5

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el componente D es un compuesto organometálico que contiene estaño, cinc plomo, mercurio, cadmio, bismuto o antimonio.

10

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente C es 2-cloroetanol, 1-cloro-2-propanol, 2,2-dicloroetanol, 1-bromo-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol, 1,1-dicloro-2-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, trifluoretanol, monofluoretanol, o una mezcla de dos o mas de estos compuestos.

15

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE URETANO RIGIDO Y SOLIDO.

20

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

Madrid, 20 de octubre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30