

408137



Nº 408.137

F-C-6-5-75

Int. Cl.: 2086

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: Post Office Box 1967, MIDLAND,

Michigan 48640, Estados Unidos

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION  
DE RESINAS DE URETANO, SOLIDO Y RIGIDO"

Prioridad: Patente estadounidense n. 195.498 del 3-11-71

RK.

408137

- 2 -



1915

1           Esta invención se refiere a un procedimiento me-  
          jorado para la preparación de resinas de uretano sólidos y  
          rígidos.

5           El método de preparación de las composiciones de  
          uretano no elastomérico, de solidificación rápida, ha sido  
          descrito en la patente estadounidense 3.378.511. Aunque el  
          método allí descrito es útil en muchas aplicaciones, esta  
          invención proporciona interesantes ventajas y mejoras, en-  
          tre las cuales se encuentran:

- 10           (1) propiedades físicas mejoradas, tales como una o más de  
          las propiedades que comprenden resistencia a la tracción,  
          módulo de tracción, resistencia límite de flexión y módulo  
          de flexión a las mismas concentraciones de modificador y  
          (2) permite el uso de concentraciones más bajas de modifi-  
15           cador.

          Esta invención se refiere a un procedimiento me-  
          jorado para la preparación de resinas de uretano sólido y  
          rígido, que comprende el hacer reaccionar a:

- 20           (1) un producto de reacción líquido terminado en isocianato  
          de un di-isocianato orgánico con un compuesto polihidro-  
          xilado conteniendo de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula  
          y un peso equivalente hidroxílico inferior a 500, conte-  
          niendo dicho producto de reacción de 20 a 40 y preferi-  
          blemente de 24 a 36 % en peso de grupos NCO libres, con  
25           (2) un compuesto polihidroxilado líquido de 3 a 8 grupos hi-  
          droxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico  
          comprendido entre 75 y 230, en presencia de un cataliza-  
          dor exento de amina para la formación de uretano y  
          (3) opcionalmente un éster líquido de un ácido carboxílico  
30           con un punto de ebullición superior a 150°C,

408137

- 3 -



1 donde los componentes (1) y (2) se encuentran presentes en  
cantidades tales que proporcionan una relación NCO:OH com-  
prendida entre 0,8 y 1,5, el componente (3) se encuentra pre  
5 sente en proporciones comprendidas entre 0 y menos de alre-  
dedor de 50 partes por 100 partes del peso de la suma de los  
componentes (1), (2) y (3) y preferiblemente entre 5 y 40  
partes por 100 partes del peso de dicha suma y el catalizador  
se encuentra presente en proporciones de 0,01 a 5 partes por  
100 partes de la suma de los pesos de los componentes (1),  
10 (2) y (3) y preferiblemente entre 0,1 y 2 partes por 100  
partes del peso.

El término "no rígido" empleado aquí significa un  
producto con un porcentaje de alargamiento inferior al 100%.

15 Los compuestos iniciadores adecuados de 3 a 8 gru-  
pos hidroxilo que pueden ser empleados para preparar los  
poliéster-polióles (Componente 2) empleados en esta inven-  
ción son, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, penta-  
eritritol, sorbitol, sacarosa y mezclas de éstos.

20 Los compuestos epoxi vecinales adecuados que pueden  
reaccionar con los compuestos iniciadores para preparar los  
poliíoles empleados como Componente (2) en esta invención  
son, por ejemplo, los óxidos de alquileno inferior y los  
óxidos de alquileno sustituido como óxido de etileno, óxi-  
do de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-bu-  
25 tileno, epiclorhidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina,  
óxido de estireno y sus mezclas.

30 Los prepolímeros que pueden emplearse como Componen-  
te (1) en esta invención pueden ser preparados por métodos  
conocidos como los descritos en las páginas 38 a 43 de la  
obra Polyurethanes: Chemistry and Technology, Parte II Tech-  
nology por Saunders y Frisch, Interscience, 1964.

408137

- 4 -



1975

1 Los polioles adecuados que pueden emplearse para  
preparar los prepolímeros, Componente (1), son los polioles  
preparados a partir de los iniciadores conteniendo de 3 a 8  
5 grupos hidroxilo como los mencionados antes para el Compone-  
nete (2) y los que contienen dos grupos hidroxilo por molé-  
cula, como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol y hexano-  
diol y un compuesto epoxi vecinal como el mencionado ante-  
riormente y donde el poliol tiene un peso equivalente hidro-  
xílico inferior a 500.

10 Los poli-isocianatos adecuados que pueden ser emplea-  
dos para preparar los prepolímeros, Componente (1), de esta  
invención son, por ejemplo, cualquier di-isocianato orgáni-  
co conteniendo dos grupos NCO por molécula y ningún otro  
15 sustituyente capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo  
del compuesto polioxialquileno. Los poli-isocianatos adecua-  
dos son, por ejemplo, di-isocianato de 2,4-tolueno, di-iso-  
cianato de 2,6-tolueno, di-isocianato de hexametileno, di-  
isocianato de p,p'-difenilmetano, di-isocianato de p-feni-  
lino, di-isocianato de metilendifenilo hidrogenado (v.g.  
20 Hylene <sup>®</sup> W), di-isocianato de naftaleno, di-isocianato de  
dianisidina y mezclas de uno o más di-isocianatos orgánicos.

25 Los ésteres adecuados de un ácido carboxílico que  
pueden ser empleados como Componente (3) en esta invención  
son los ésteres preparados a partir de ácidos monocarboxí-  
licos y policarboxílicos, conteniendo alrededor de 1 a 20  
átomos de carbono como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido  
adípico, ácido acetoacético, fórmico, acético, abiético y  
similares y donde el radical éster contiene alrededor de 1  
30 a 20 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, butilo,

408137

- 5 -



1975

1 hexilo, ciclohexilo, acetilo, decilo, dodecilo, eicosilo y similares, siempre que el éster carboxílico tenga un punto de ebullición superior a 150°C y sea líquido a la temperatura ambiente.

5 Estos ésteres pueden ser preparados por condensación de un ácido de 1 a 20 átomos de carbono con un alcohol alifático, saturado o insaturado, conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, con la condición de que el éster producido sea líquido y tenga un punto de ebullición superior a 150°C.

10 Los catalizadores exentos de amina adecuados para la formación de uretanos que pueden ser empleados aquí 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 conteniendo de 2 a 20 átomos de carbono tales como 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 sus mezclas.

15 Se prefiere emplear los catalizadores 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  
20 composición de esta invención. Los disolventes de este tipo adecuados son, por ejemplo, ftalato de dioctilo, polioxialquilenglicoles, esencias minerales, dipropilenglicol, sus mezclas y similares.

25 Los productos de poliuretano rígido de esta invención pueden ser preparados mezclando rápidamente los compo-  
30



408137

1 tes de las composiciones de la misma. Se prefiere mezclar  
entre sí íntimamente los componentes representados por: (1)  
el prepolímero conteniendo isocianato, (2) el poliol y (3)  
5 el compuesto modificador líquido y después combinar la mez-  
cla resultante con el catalizador. Puede utilizarse la dis-  
pensación mecánica o dispositivos combinados de mezcla y dis-  
pensación utilizando dos o más corrientes de los componentes  
individuales o de mezclas de los componentes que son introdu-  
cidas en dicho dispositivo.

10 Otros componentes que comprenden cargas inertes como, por  
ejemplo, arena, microesferas, fibras de vidrio, asbesto, grá-  
nulos de aluminio y carburo de silicio en polvo, agentes co-  
lorantes, como pigmentos y tintes tales como, por ejemplo,  
15 óxido crómico, óxido férrico y mezclas de los mismos, tam-  
bién pueden ser empleados en las composiciones de esta in-  
vención sin apartarse del espíritu de la misma.

Las composiciones de esta invención producen rápida-  
mente productos sólidos que pueden ser desmoldeados, es de-  
cir, los artículos producidos con ellas pueden ser sacados  
20 del molde, dentro de los 5 minutos, habitualmente dentro de  
los 3 minutos y preferiblemente dentro de un minuto o menos  
desde el momento en que el catalizador se combina con la  
mezcla y no requieren la aplicación de fuentes externas de  
calor para hacerlo así, aunque en algunas circunstancias  
25 puede ser conveniente post-curar los productos, a tempera-  
turas elevadas, con objeto de desarrollar ciertas propieda-  
des. Las composiciones de esta invención no solamente pue-  
den ser desmoldeadas dentro de los 5 minutos y frecuentemen-  
30 te en menos de 2 a 3 minutos, sino que los objetos colados

408137 -7 -



1 producidos a partir de las mismas han desarrollado propie-  
dades de resistencia suficientes para ser empleados inmedia-  
tamente después de enfriados a la temperatura ambiente en  
su finalidad pretendida. Los objetos colados están calien-  
5 tes o templados al tacto inmediatamente después de sacar-  
los del molde, debido al calor exotérmico generado durante  
la reacción. Esto constituye una valiosa contribución a la  
técnica del moldeo de uretanos, ya que la productividad  
puede ser aumentada empleando una cantidad dada de moldes.

10 La elección del catalizador tiene en cuenta la demora  
deseada entre la mezcla del catalizador con los reacti-  
vos y la solidificación "instantánea" de la mezcla líquida.  
Por ejemplo, si se emplea un prepolímero preparado a partir  
de di-isocianato de tolileno y un poliol que es el producto  
15 de reacción de glicerina con óxido de propileno y con un  
peso molecular de 260, con un poliol preparado a partir de  
óxido de propileno y glicerina, con un peso molecular de  
260, entonces la adición de 1 % del catalizador octoato es-  
tannoso dará una demora o periodo de inducción de 10 segun-  
20 dos antes de que la mezcla "congele" súbitamente en un sólido.  
Empleando dilaurato de dibutilestaño al mismo nivel  
de catalizador, se amplía este periodo de inducción a 20  
segundos y el propionato fenilmercúrico presenta un periodo  
de inducción de 120 segundos antes de que se produzca una  
25 solidificación extraordinariamente rápida.

El cambio del isocianato empleado en la preparación  
del prepolímero por uno menos reactivo, es decir, la susti-  
tución del di-isocianato de tolileno por di-isocianato de  
hexametileno, aumenta correspondientemente el periodo de  
30 inducción antes de que tenga lugar la solidificación rápida.

408137

- 8 -



1 El periodo de inducción de la mezcla de reacción  
también puede ser alterado mediante cambios introducidos  
en la cantidad del catalizador organometálico. Sin embargo,  
cuando se emplean cantidades menores de catalizador, se pre-  
5 fiere diluirlas con un disolvente adecuadamente compatible,  
tal como disolventes del petróleo, compuestos aromáticos  
halogenados como, por ejemplo, triclorobenceno, carbonatos  
de alquileo líquidos como, por ejemplo, carbonato de pro-  
pileno y mezclas de los mismos.

10 Los materiales adecuados a partir de los cuales pue-  
den fabricarse los moldes apropiados para colar las composi-  
ciones de esta invención son polímeros como, por ejemplo,  
polietileno, polipropileno, sus copolímeros y similares,  
poliuretanos, elastómeros de polisiloxano, tereftalato de  
15 polietileno, poliepóxidos curados y mezclas de los mismos.

Se prefiere el empleo de moldes de pared relativamen-  
te delgada o moldes con baja capacidad térmica o conductivi-  
dad térmica. Los moldes pesados de materiales con una conduc-  
tividad térmica relativamente elevada, como aluminio, cobre,  
20 hierro o acero, pueden plantear problemas de curado, es de-  
cir, las sustancias reaccionantes pueden no ser fácilmente  
desmoldeadas a no ser que el molde sea precalentado a 50-  
90°C, especialmente cuando se cuegan secciones relativamente  
delgadas. Sin embargo, pueden utilizarse materiales de gran  
25 conductividad térmica, como cobre o aluminio, en forma de  
molde de paredes delgadas sin precalefacción, si la capaci-  
dad térmica del molde es relativamente baja en comparación  
con la cantidad de calor liberada durante la colada.

30 Las composiciones de esta invención son útiles, aun-



408137

1 que no están restringidas e ellos, en usos tales como mate-  
rial de colada para la preparación de superficies de frota-  
miento, separadores anulares, objetos decorativos, muebles  
5 o piezas para muebles, cojinetes u otras piezas de maquina-  
ria, tapones y tapas roscados protectores.

Poliol A es el producto de reacción de 3 moles de óxido  
de propileno con 1 mol de glicerina, con un peso  
molecular de 260 y un peso equivalente OH de 87.

10 Poliol B es el producto de reacción de 3 moles de óxido de  
etileno con 1 mol de glicerina, con un peso equi-  
valente hidroxílico de 76.

Poliol C es el producto de reacción de 5 moles de óxido de  
propileno por mol de pentaeritritol y con un pe-  
so equivalente hidroxílico de 95.

15 Poliol D es el producto de reacción de óxido de propileno  
con sacarosa, con un peso equivalente OH de 160.

Poliol E es el producto de reacción de óxido de propileno  
con glicerina hasta un peso equivalente hidroxí-  
lico de 150.

20 Poliol F es el producto de reacción de óxido de propileno  
con una mezcla de sacarosa y glicerina, en una re-  
lación ponderal de sacarosa a glicerina de 2:1 y  
con un contenido en OH del 15 %.

25 Prepolímero A es el producto de reacción del Polioliol A con  
di-isocianato de tolueno (mezcla 80/20 de los isó-  
meros 2,4/2,6) con un contenido en NCO libre del  
32 % en peso.

30 Prepolímero B es el producto de reacción de di-isocianato  
de tolueno con el Polioliol C, conteniendo alrededor  
de 31,3 % de grupos NCO libres.



1975

1 Prepolímero C es el producto de reacción de di-isocianato de tolueno con el Polioliol F, con un contenido en grupos NCO libres del 30,4 %.

5 Prepolímero D es el producto de reacción del Polioliol A y di-isocianato de xilileno, conteniendo 31,5 % en peso de grupos NCO libres.

10 Catalizador es un carboxilato de estaño comercial, que contiene 28-29 % en peso de estaño, el 96 % del cual se encuentra en forma estannosa.

#### 10 EJEMPLO 1

15 En un sistema de producción que contiene tanques de retención apropiados conectados a bombas dosificadoras y acoplados a un dispositivo mezclador y dispensador de fluidos, capaz de dispensar 15 libras (6,8 kg) por minuto de sustancias reaccionantes líquidas, se prepara una serie de paneles de ensayo de poliuretano denso y rígido, con un espesor de 1/4" (6,3 mm) y un peso de 5 libras (2,26 kg), dosificando las dos corrientes de sustancias reaccionantes al dispositivo mezclador. Estas piezas coladas son moldeadas en un molde de magnesio metálico, provisto de dispositivos de cierre rápido. Las bombas dosificadoras están dispuestas para alimentar una proporción estequiométrica de NCO a OH a la cabeza mezcladora.

#### 25 (A) Ejemplo de esta invención

En el procedimiento antes descrito se empleó la siguiente composición.

408137



1

CORRIENTE 1		CORRIENTE 2	
Componente	Partes en peso	Componente	Partes
Prepolímero A	54,5	Poliol A	0,685 partes en peso por parte de Prepolímero A
Ftalato de dioctilo (DOP)	45,5	Catalizador	1 % del peso del prepolímero, polioliol y ftalato de dioctilo

5

10

Se encontró que los paneles de poliuretano rígido y denso presentaban una excelente reproducción de la superficie, ningún indicio de problemas de incompatibilidad, ninguna evidencia de "separación" o exudación de DOP y la homogeneidad a lo largo de una serie de piezas coladas era excelente. Las propiedades físicas se encuentran en la Tabla I.

(B) Prueba comparativa

15

Se empleó la siguiente composición en el procedimiento descrito en (A).

20

CORRIENTE 1		CORRIENTE 2	
Componente	Partes en peso	Componente	Partes en peso
Di-isocianato de tolueno, mezcla 80/20 de isómeros 2,4/2,6	33	Poliol A	33
DOP	33	Catalizador	1

25

Los paneles de poliuretano colado, rígido y denso, producidos por el procedimiento anterior y las sustancias reaccionantes presentaban evidencia de mala compatibilidad de los componentes de la formulación y los paneles producidos se caracterizan por una calidad de su superficie extraordinariamente baja, estrías debidas a la falta de homogeneidad y regiones de "separación" o exudación de ftalato de dioctilo. Las propiedades físicas se encuentran en la Tabla I.

30



408137

TABLA I

Propiedad física	Método de ensayo ASTM	B (técnica anterior)	A (esta invención)
Resistencia a la tracción, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-638-68	5315 (374)	7900 (555)
Alargamiento, %	D-638-68	22,8	17
Módulo de tracción x 10 <sup>3</sup> , psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-638-58	1,11 (0,078)	1,42 (0,098)
R. límite de flexión x 10 <sup>3</sup> , psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-790-66	9300 (654)	11300 (794)
Resistencia al impacto Izod, 73°F (23°)	D-256-56	no ensayado	1,05

EJEMPLO 2

A. Ejemplo de esta invención

Empleando el aparato y el procedimiento del Ejemplo 1 A, se utilizan los siguientes componentes.

CORRIENTE 1		CORRIENTE 2	
Componente	% en peso	Componente	% en peso
Prepolímero A	51	Poliol A	35
DOP	13	Catalizador	1

Se obtiene una pieza colada densa rígida y translúcida, exenta de burbujas, con una densidad de 1,16 g/cc. Las propiedades físicas se encuentran en la Tabla II.



408137

TABLA II

Propiedades físicas	Método de ensayo ASTM	A
Resistencia a la tracción, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-638-68	13.600 (956)
Alargamiento, %	D-638-68	9
Módulo de tracción x 10 <sup>3</sup> , psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-638-58	2,59 (0,182)
Módulo de flexión x 10 <sup>3</sup> , psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-790-66	3,95 (0,277)
R. límite de flexión, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-790-66	16,1 (1,13)
Resistencia al impacto Izod, 73°F (23°C)	D-256-56	0,52
Resistencia al impacto Izod, -50°F (-45°C)	D-256-56	0,48
Límite de compresión, psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-695-58	13.200 (928)
Módulo de compresión x 10 <sup>3</sup> psi (kg/cm <sup>2</sup> )	D-695-58	1,99 (0,140)
Deformación térmica, °F (°C), 264 psi (18,5 kg/cm <sup>2</sup> )	D-648-56	196 (91)

B. Prueba comparativa

El mismo procedimiento y aparato que en el Ejemplo 1 A, empleando los siguientes componentes.

CORRIENTE 1		CORRIENTE 2	
Componente	% en peso	Componente	% en peso
Di-isocianato de tolueno, mezcla 80/20 de isómeros 2,4/2,6	43	Poliol A	43
DOP	13	Catalizador	1

Se encontró que esta muestra solidificaba "instantáneamente" en menos de 30 segundos después de mezclar y la pieza colada blanca y opaca se desmoldeaba en menos de 30 segundos después de producirse la solidificación. Sin embargo, duran-

408137

- 14 -



1 te el siguiente intervalo de 2 a 4 minutos, esta pieza colada se hinchaba y desarrollaba fisuras, dando lugar a una pieza mal conformada con una densidad de 0,564 g/cc.

EJEMPLO 3

5 A. Ejemplo de esta invención

Los siguientes componentes se mezclaron íntimamente, añadiéndose el catalizador en último lugar y colando en una bandeja de tereftalato de polietileno.

10 50 g de Polioliol A  
73 g de Prepolímero A  
12 g de DOP  
1 g de catalizador.

15 La mezcla solidificada repentinamente dentro de los 20 segundos siguientes a la adición del catalizador. La pieza colada rígida y transparente resultante, exenta de burbujas, se cortó en tiras de 2" x 0,5" x aproximadamente 1/4" (50,8 x 12,7 x 6,3 mm).

B. Técnica anterior

20 El mismo procedimiento que en A, empleando los siguientes componentes:

33 g de Polioliol A  
33 g de di-isocianato de tolueno  
33 g de DOP  
1 g de catalizador.

25 La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 15 minutos siguientes a la adición del catalizador formando una lámina sólida, blanca y opaca que se cortó en tiras de 2" x 1/2" x aproximadamente 1/4" (50,8 x 12,7 x 6,3 mm).

30 Una tira de cada una de las coladas procedentes de A y B se introdujo en frascos conteniendo cloruro de metile

408137

- 15 -



1 no, tetrahidrofurano, acetona y acetato de etilo.

Al cabo de 1,5 horas de contacto con el cloruro de metileno, el tetrahidrofurano y la acetona, las tiras de la composición B (técnica anterior) presentaban un trojezado  
5 catastrófico mientras que las tiras de la composición A (ejemplo de esta invención) no eran afectadas en acetona y tetrahidrofurano y solamente presentaban un ligero hinchamiento en cloruro de metileno. Ninguna de las composiciones  
10 fué afectada por el acetato de etilo al cabo de 1,5 horas de contacto pero, al cabo de 20 horas, la composición B comenzó a hacerse trizas mientras que la composición A aparecía inafectada.

#### EJEMPLO 4

##### A. Ejemplo de esta invención

15 Empleado el procedimiento del Ejemplo 3, se preparó una pieza colada a partir de la siguiente composición:

73 g de Prepolímero A

44 g de Polioliol B

30 g de ftalato de dimetilo (DMP)

20 0,2 cc de naftenato de plomo (24 % de Pb).

La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 15 segundos siguientes a la adición del catalizador y tenía una densidad de 1 g/cc y una dureza Shore D de 96.

##### B. Técnica anterior

25 Se preparó una pieza colada a partir de la siguiente composición, empleando el procedimiento A anterior:

50 g de di-isocianato de tolueno

44 g de Polioliol B

30 g de DMP

30 0,2 cc de naftenato de plomo (24 % de Pb).

408137

- 16 -



1 Después de colar esta mezcla en una bandeja de tereftalato de polietileno, solidificó en 15 segundos después de la adición del catalizador y a continuación se expandió en forma de sólido lleno de burbujas con una densidad aparente de 0,48 g/cc.

EJEMPLO 5

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló la siguiente composición:

50 g de Polioliol A

73 g de Prepolímero B

10 g de ftalato de dialilo

0,1 cc de octoato de plomo.

15 Dentro de 50 segundos después de la adición del catalizador, la mezcla solidificó repentinamente en una lámina rígida y transparente con una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 96.

EJEMPLO 6

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló la siguiente composición:

20 90 g de Polioliol D

70 g de Prepolímero A

40 g de DOP

0,4 cc de octoato de plomo.

25 La mezcla solidificó repentinamente dentro de 45 segundos después de la adición del catalizador y fué desmoldada dentro de los 60 segundos siguientes a la adición del catalizador. La lámina rígida y transparente resultante tenía una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 95.

30

408137

- 17 -



1

EJEMPLO 7

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló la siguiente composición:

5

86 g de Polioliol E

73 g de Prepolímero B

30 g de adipato de dimetilo

0,1 cc de naftenato de plomo.

10

Dentro de los 20 segundos después de la adición del catalizador, la mezcla solidificó repentinamente en una lámina rígida y transparente, con una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 84/44 (30 segundos).

EJEMPLO 8

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló la siguiente composición:

15

50 g de Polioliol A

70 g de Prepolímero C

40 g de DOP

0,4 cc de octoato de plomo.

20

La mezcla solidificó instantáneamente dentro de los 50 segundos siguientes a la adición del catalizador y fué desmoldeada dentro de los 70 segundos siguientes a la adición del catalizador. La lámina rígida y opaca tenía una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 95.

EJEMPLO 9

25

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló la siguiente composición:

50 g de Polioliol A

73 g de Prepolímero D

30 g de DOP

30

1 cc de octoato de plomo.

408137

- 18 -



1            Dentro de unos 40 segundos después de la adición del  
catalizador la mezcla solidificó repentina y simultáneamen-  
te, transformándose en un sólido blanco y opaco. Al cabo de  
5            60 segundos de la adición del catalizador, el producto exen-  
to de burbujas fué sacado de la bandeja, encontrándose que  
tenía una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D  
de 95.

EJEMPLO 10

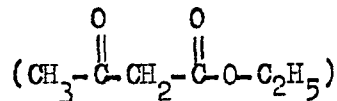
10            Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló  
la siguiente composición:

50 g de Polioliol A

73 g de Prepolímero A

30 g de acetoacetato de etilo

15



1 cc de octoato de plomo.

20

La mezcla solidificó instantáneamente dentro de los  
20 segundos siguientes a la adición del catalizador y fué  
desmoldeada dentro de 35 segundos después de la adición del  
catalizador. El producto resultante era una lámina dura, rí-  
gida y translúcida, con una densidad superior a 1 g/cc y una  
dureza Shore D de 64/34 (30 segundos).

EJEMPLO 11

25

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló  
la siguiente composición:

50 g de Polioliol A

73 g de Prepolímero A

30 g de abietato de metilo

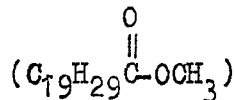
30

408137

-19 -



1



1 cc de octoato de plomo.

5

La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 35 segundos siguientes a la adición del catalizador y fué desmoldeada dentro de los 55 segundos después de añadir el catalizador. El producto era una lámina dura, rígida y translúcida con una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 98.

Prueba comparativa

10

La siguiente prueba indica que un catalizador amínico no forma productos que puedan ser desmoldeados dentro de los 5 minutos siguientes a la adición del catalizador y que pueden ser utilizados sin curado adicional.

15

Empleando el procedimiento del Ejemplo 3 A, se coló la siguiente composición:

50 g de Poliol A

73 g de Prepolímero A

50 g de DOP

20

1,7 cc de trietilendiamina en solución al 33 % en di-propilenglicol.

25

La mezcla comenzó a volverse opaca dentro de los 60 segundos después de la adición del catalizador y se produjo un espesamiento gradual durante los varios minutos siguientes. La pieza colada no pudo ser sacada del molde de tereftalato de polietileno en menos de 6 minutos (el producto era todavía un polímero pegajoso). Al separar la pieza colada parcialmente curada del molde, el producto polimérico resultó relativamente frágil y débil.

30

408137



EJEMPLO 12

1 A. Ejemplo de esta invención

El mismo procedimiento del Ejemplo 3 A, empleando los siguientes componentes:

50 g de Polioliol A

5 75 g de Prepolímero A

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

La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 10 segundos siguientes a la adición del catalizador y fué sacada del molde dentro de los 40 segundos después de la adición del catalizador. La pieza colada no elastomérica tenía una densidad de 1,14 g/cc.

B. Experimento comparativo

El mismo procedimiento del Ejemplo 3 A, empleando los siguientes componentes:

15 50 g de Polioliol A

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

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

20 La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 10 segundos siguientes a la adición del catalizador y dentro de 2 a 3 minutos después de añadir este último, la pieza colada desarrolló fisuras, se hinchó y deformó. La pieza colada tenía una densidad de 0,448 g/cc.

EJEMPLO 13

25 A. Ejemplo de esta invención

El mismo procedimiento del Ejemplo 3 A, empleando los siguientes componentes:

55 g de Polioliol C

30 75 g de un prepolímero preparado a partir de Polioliol

C y di-isocianato de tolueno y con un 31,8 % de



1975

408137

1

NCO libre

1 cc de octoato de plomo.

5

La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 10 segundos siguientes a la adición del catalizador y fué sacada del molde dentro de los 40 segundos después de la adición del catalizador. La pieza colada rígida y densa estaba libre de grietas y ranuras y presentaba una densidad superior a 1 g/cc.

10

B. Experimento comparativo

El mismo procedimiento del Ejemplo 3 A, empleando los siguientes componentes:

55 g de Polioliol C

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

15

1 cc de octoato de plomo.

20

La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 10 segundos después de la adición del catalizador y después de 3 minutos de la adición del catalizador la pieza colada se agrietó, rajó e hinchó. Tenía una densidad de 0,39 g/cc.

EJEMPLO 14

El mismo procedimiento del Ejemplo 3 A, empleando los siguientes componentes:

50 g de Polioliol A

25

94 g de un prepolímero preparado a partir de dipropilenglicol y di-isocianato de tolueno y con un 25,7 % de NCO libre

1 cc de octoato de plomo.

30

La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 25 segundos siguientes a la adición del catalizador y la pie



MAY. 1975

1       za colada fué sacada del molde dentro de los 40 segundos  
después de la adición del catalizador. La pieza colada sólida  
rígida tenía una densidad de 1,16 g/cc.

EJEMPLO 15

5       El mismo procedimiento del Ejemplo 3 A, empleando  
los siguientes componentes:

50 g de Polirol A

75 g de Prepolímero A

20 g de ftalato de dioctilo

10       1 cc de una solución preparada mezclando 2 g de un  
octoato de plomo comercial conteniendo 24 % de  
plomo y 196 g de disolvente de petróleo.

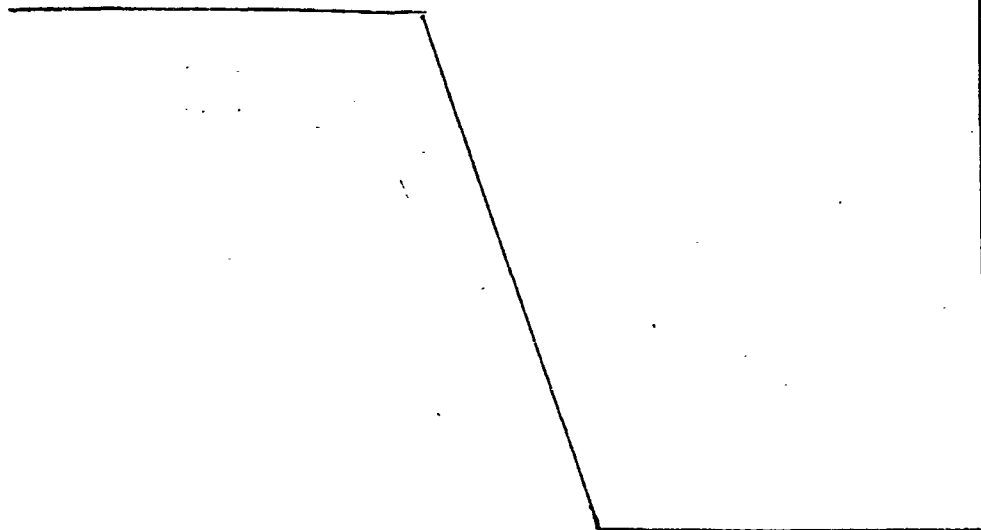
15       La mezcla solidificó repentinamente dentro de los 3  
minutos siguientes a la adición del catalizador y dentro de  
los 4 minutos de la adición del catalizador la pieza fué sa-  
cada del molde. El producto translúcido y rígido tenía una  
densidad superior a 1 g/cc.

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

20

25

30





408137

1 REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento mejorado para la preparación de resinas de uretano sólido y rígido, caracterizado por hacer reaccionar: (1) un producto líquido terminado en isocianato  
10 obtenido a partir de un poliol conteniendo de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y con un peso equivalente hidroxílico menor de 500, con un di-isocianato orgánico, conteniendo el producto terminado en isocianato de 20 a 40 % en peso de grupos isocianato libre, con (2) un poliol de 3 a 8 grupos  
15 hidroxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico de 75 a 230, en presencia de un catalizador exento de amina y (3) 0 a 50 partes por 100 partes de la suma de los pesos de los componentes (1), (2) y (3), de un éster de un ácido carboxílico con un punto de ebullición superior a 150°C, encontrándose presentes los componentes (1) y (2) en proporciones que den una relación de NCO a OH comprendida entre 0,8 y 1,5 y encontrándose el catalizador en una proporción del 0,01 a 5 partes por 100 partes de la suma de los pesos de (1), (2) y (3).

20 2. Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (1) contiene de 24 a 36 % en peso de grupos isocianato libres, el componente (3) se encuentra presente en una proporción de 5 a 40 partes por 100 partes de la suma de los pesos de (1), (2) y (3) y el  
25 catalizador se encuentra presente en una proporción de 0,1 a 2 partes por 100 partes de la suma de los pesos de (1), (2) y (3).

3. Procedimiento mejorado según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el componente (1) es el aducto de di-isocianato de tolueno o di-isocianato de

*MM*  
30



408137

1 xilileno y un poliol preparado haciendo reaccionar glicerina  
o sacarosa con óxido de etileno u óxido de propileno.

5 4. Procedimiento mejorado según cualquiera de  
las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catali-  
zador es un compuesto orgánico de estaño o de plomo.

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

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

Madrid, 31 Octubre 1972

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

15

20

25

30