

27



Int. Cl.²: CO8F

409017

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON-DELAWARE.- ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE POLIMEROS DE POLIURETANO O POLIUREA
MODIFICADOS CON ACEITE"

Prioridad: Patente ESTADOS UNIDOS n.º 203.033 del 29-11-71

RGC.

409017



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones de poli-isocianato que pueden ser utilizadas en la manufactura de productos poliméricos. También se refiere al uso de estas composiciones en la manufactura de polímeros de poliuretano y poliurea y a los productos resultantes.

5

Las industrias que manufacturan y usan espumas de poliuretano y otros productos poliméricos de poliuretano y poliurea necesitan un método más económico de obtención de estos productos. Es especialmente necesario un método para reducir el coste global de las materias primas utilizadas en la obtención de estos productos. También se necesita un método de manufactura de espumas de poliuretano que permita una remoción más rápida de los moldes en las que se forman. Además, los que manufacturan TDI (di-isocianato de tolileno) para uso en la obtención de poliuretanos y similares han tratado de encontrar un método de resolver los problemas de coste y ecológicos asociados con la eliminación del subproducto residual de fosgenación obtenido en la fabricación de TDI.

10

15

20

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona una composición de poli-isocianato que comprende:

25

(A) alrededor de 10-90 % en peso de di-isocianato de tolileno,

(B) alrededor de 5 a 50 % en peso de un componente residual constituido por el subproducto sustancialmente no volátil que se forma durante la preparación de di-isocianato de tolileno por fosgenación de tolilendiamina en un

30

- 3 -
409017



1 disolvente orgánico y que permanece en las colas del calde-
rín después de destilar las impurezas volátiles y

5 (C) alrededor de 3 a 50 % en peso de un aceite
hidrocarbonado con un análisis molecular, por el método de
arcilla-gel ASTM D-2007, de alrededor del 50-100 % en peso
de hidrocarburos aromáticos, alrededor de 0-35 % en peso
de hidrocarburos saturados y alrededor de 0-30 % en peso
de compuestos pclares.

10 La invención también proporciona un procedimiento
para preparar polímeros de poliuretano o de poliurea modi-
ficados con aceite, que consiste en:

I. proporcionar una composición de poli-isociana-
to como la definida en el párrafo anterior,

15 II. poner en contacto dicha composición con por
lo menos un compuesto conteniendo hidrógeno activo seleo-
cionado entre el grupo formado por compuestos hidroxilados
polifuncionales, aminas polifuncionales, aminoalcoholes po-
lifuncionales y agua y

20 III. dejar en contacto dicha composición con di-
cho compuesto conteniendo hidrógeno activo, bajo condicio-
nes que permitan que este último reaccione con los componen-
tes A y B hasta que se forma un polímero de poliuretano o
de poliurea modificado con aceite.

25 Además, se proporcionan productos poliméricos de
poliuretano y poliurea fabricados por este procedimiento,
comprendidas las espumas de poliuretano.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

30 El contenido en TDI (componente A) de la nueva
composición es preferiblemente alrededor de 25 a 70 % en

409017



1 peso en muchas aplicaciones, especialmente cuando la compo-
sición ha de ser utilizada en la fabricación de espumas de
poliuretano. Se puede determinar el contenido en TDI de la
5 composición midiendo la cantidad de TDI que puede ser sepa-
rada de la composición por destilación.

El contenido preferido de la composición en re-
siduo de fosgenación (componente B) es habitualmente alre-
dedor de 15 a 35 % en peso. El residuo contiene poli-isocia-
natos complejos. En la mayoría de las aplicaciones, alrede-
10 dor del 50-100 % del peso de componente B está constituido
por una mezcla de (1) biuret, (2) carbo-di-imida, (3) poli-
carbo-di-imida, (4) trimeros de di-isocianato de toluileno
y (5) un producto de reacción de fosgeno o ácido clorhídri-
15 co con uno por lo menos de los componentes (1), (2) y (3);
en (1), (2), (3), (4) y (5) se encuentran presentes grupos
isocianato. La relación de los ingredientes del residuo
suele variar con factores tales como la temperatura, la
presión y el tiempo de fosgenación y la concentración y
20 pureza de las materias primas utilizadas para preparar el
TDI. Los residuos de fosgenación formados en la manufactu-
ra de TDI son mezclas complejas que posiblemente no pueden
ser caracterizadas por completo y con precisión mediante
los métodos analíticos conocidos. Por lo tanto, el residuo
25 puede ser mejor definido en términos amplios en la forma
antes indicada en el primer párrafo bajo el encabezamiento
Compendio de la Invención. El residuo es sustancialmente no
volátil; por lo tanto, nada o prácticamente nada del mismo
destilará a 200°C a una presión reducida de unos 1-5 mm de
30 mercurio.

En el pasado, ha sido práctica común eliminar el

409⁵017

27 NOV



1 residuo de fosgenación como un material de desecho inútil.
Sin embargo, la eliminación de residuo en grandes cantida-
des plantea problemas ya que el coste del uso de métodos
de eliminación que eviten la contaminación del ambiente de-
5 be ser añadido a los otros costes de producción del TDI.

Algunas de las realizaciones más útiles de la com-
posición tienen un contenido en aceite (componente C) del
orden del 15 al 35 % en peso y contienen un aceite con un
contenido en hidrocarburo aromático del orden del 65 al 90 %
10 en peso, un contenido en hidrocarburo saturado del orden
de 0 a 25 % en peso y un contenido en compuesto polar del
orden de 5 a 25 % en peso. Habitualmente se prefiere un
aceite derivado del petróleo, por razones económicas.

15 En ciertas aplicaciones preferidas, la composi-
ción tiene un equivalente de amina de alrededor de 120 a
160 (ASTM D1638) y una viscosidad Brookfield de 150-800
aproximadamente.

20 En la puesta en práctica del procedimiento de es-
ta invención, la composición de poli-isocianato de la Eta-
pa I puede ser mezclada en la Etapa II con agua o con cual-
quier compuesto hidroxilado polifuncional, amina polifuncio-
nal o aminoalcohol polifuncional, conocidos por su utili-
dad en la preparación de poliuretanos y poliureas. También
25 pueden utilizarse mezclas de dos o más de estos compuestos.
Con frecuencia se prefiere que la Etapa II consista en mez-
clar un compuesto hidroxilado polifuncional con la composi-
ción de la Etapa I en proporciones tales que la mezcla re-
sultante contenga alrededor de 0,9-2 equivalentes de gru-
pos isocianato por equivalente de dicho compuesto hidroxila-
30 do. Sin embargo, también puede utilizarse en algunos ca-

4-69017

27



1

1 sos un contenido en isocianato algo fuera de este interva-
lo. Preferiblemente el compuesto hidroxilado es un poliol
polimérico seleccionado entre el grupo: polialquilen-éter-
5 polioles, hidrocarburos polialifáticos terminados en hidro-
xilo y poliésteres conteniendo varios grupos hidroxilo. Es-
pecialmente preferidos son los polialquilen-éter-polioles
con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso equivalente de 10
a 2500 aproximadamente.

10

10 En otra realización del procedimiento, una capa
de la composición de poli-isocianato se expone a la hume-
dad del aire hasta que se forma un polímero por reacción
de la humedad con los componentes poli-isocianato de la
composición. Los compuestos que contienen hidrógeno activo
del tipo antes mencionado en la descripción del nuevo pro-
15 cedimiento son muy conocidos en la técnica e incluyen cual-
quiera de estos compuestos conocidos por su utilidad en la
fabricación de poliuretanos y poliureas.

15

20

20 El experto en la técnica no tendrá ninguna difi-
cultad para seleccionar una temperatura adecuada para la
reacción de la Etapa III de acuerdo con factores tan cono-
cidos como la reactividad de los componentes particulares
en presencia y la velocidad de producción deseada. En mu-
chos casos, la reacción transcurrirá satisfactoriamente a
la temperatura ambiente.

25

30

25 También constituye una realización muy preferida
la adición de un agente espumante a la composición formado-
ra de polímero y la activación del agente espumante de ma-
nera que se forme un producto polimérico espumado. El agen-
te espumante y el método de su utilización pueden ser selec

409017

27 NOV



1 cionados entre los ya conocidos de preparación de produc-
tos espumados de poliuretano y poliurea. La composición
formadora de polímero también puede contener otros aditi-
vos conocidos por su utilidad en la preparación de produc-
5 tos de poliuretano y poliurea, por ejemplo catalizadores,
emulgentes, agentes colorantes, cargas, compuestos adicio-
nales de poli-isocianato y similares.

10 Con objeto de proporcionar la composición de poli-
isocianato requerida en la Etapa I, se pueden efectuar las
operaciones de preparación de una composición cruda de di-
isocianato de toluileno (TDI), conteniendo dicho componente
residual, por fosgenación de toluilendiamina en un disolven-
te orgánico y separación por destilación de las impurezas
volátiles, incluidos el fosgeno y el ácido clorhídrico y
15 después de dicha fosgenación, adición del citado aceite hi-
drocarbonado. Puede utilizarse cualquier procedimiento de
fosgenación conocido adecuado.

20 En muchos casos se prefiere añadir el aceite des-
pués de la destilación de las impurezas; sin embargo, par-
te o la totalidad del aceite también puede ser agregada
antes de dicha destilación. La mezcla de TDI crudo y acei-
te puede ser sometida a condiciones de destilación con lo
que el destilado contiene alrededor de 1-98 % en peso del
TDI formado en dicha fosgenación y las colás del calderín
25 contienen el componente residual y el aceite. La separación
de todo el TDI produciría un gasto innecesario y puede in-
ducir cambios en el componente residual que reducirían o
destruirían su utilidad en el proceso de esta invención. El
TDI separado, naturalmente, puede ser vendido para uso en
30 aplicaciones que requieren una calidad relativamente pura

409017



1 de TDI. Si el contenido en TDI de las colas del calderín re-
sultantes (composición de poli-isocianato) es demasiado bajo
para un cierto uso de este procedimiento, puede agregarse
5 TDI suficiente para que la composición presente el conteni-
do deseado.

10 Algunas veces es beneficiosa la presencia de un
agente de arrastre del TDI mientras que por lo menos una
porción del TDI que ha de ser separado de dicha mezcla es
destilado. Un agente de arrastre preferido es el orto-diclo-
robenceno, que también es un disolvente preferido para uso
en la fase de fosgenación. Otros líquidos volátiles adecua-
dos que destilan simultáneamente con el TDI pueden ser uti-
lizados también como agente de arrastre, por ejemplo tolu-
15 no y clorobenceno. El agente de arrastre preferiblemente
hierve a una temperatura suficientemente más baja que el
TDI para poder ser separado fácilmente del mismo.

20 La tolilendiamina empleada en la reacción de fos-
genación está constituida habitualmente por una mezcla de
isómeros, por ejemplo una mezcla de (a) 2,4-tolilendiamina
y (b) 2,6-tolilendiamina en la que la relación ponderal
(a)/(b) está comprendida aproximadamente entre 50:50 y
99:1, siendo preferiblemente alrededor de 80:20. La mezcla
de isómeros también puede contener una pequeña cantidad de
25 uno o más de los siguientes compuestos: 2,5-tolilendiamina,
orto-diaminas (preferiblemente no más del 1 %), 2,3-tolilen-
diamina, 3,4-tolilendiamina y subproductos de alto punto de
ebullición formados durante la preparación de la diamina
por hidrogenación de dinitrotolueno. Dichos subproductos
30 pasan a formar parte del componente residual utilizado en

409017

27



1 esta invención; contienen grupos amina y son convertidos
en poli-isocianatos de alto punto de ebullición durante la
reacción de fosgenación. Que nosotros sepamos, nadie ha po-
5 dido todavía definir la composición química exacta de este
ingrediente residual.

La composición de poli-isocianato de esta inven-
ción es un artículo comercial útil que puede ser vendido y
distribuido a diversas compañías para uso en la manufactu-
ra de productos poliméricos de poliuretano y poliurea, em-
10 pleando este procedimiento. Es bastante inesperado que es-
ta composición sea tan útil en la preparación de dichos
productos. La composición y el procedimiento de esta inven-
ción permiten una reducción considerable en el coste de ma-
nufactura de estos productos poliméricos, haciendo que los
15 poliuretanos y poliureas resultantes sean más competitivos
con otros materiales que pueden ser utilizados en una apli-
cación particular. La invención permite una marcada reduc-
ción en el coste de materiales ya que los componentes acei-
te y residuo son mucho menos costosos que el TDI. Y el cos-
20 te de obtención del TDI es reducido cuando se utiliza el
componente residual, con la consiguiente eliminación de los
problemas antes mencionados de coste y de tipo ecológico
relacionados con la eliminación del residuo de fosgenación.
También se obtiene una ventaja de manipulación con esta com-
25 posición de poli-isocianato, ya que es menos tóxica y de ma-
nejo menos desagradable que el TDI puro. Además, los pro-
ductos de espuma de poliuretano pueden ser obtenidos con ma-
yor eficiencia mediante este procedimiento ya que permite
el uso de periodos de moldeo más cortos y un menor número
30 de moldes. El procedimiento puede ser utilizado para produ-



1 cir espumas rígidas (por ejemplo para el aislamiento de fri-
goríficos) o espumas resilientes (por ejemplo para cojines
y colchones). Los polímeros preparados mediante este proce-
5 dimiento también pueden ser utilizados en la manufactura
de composiciones para piezas moldeadas no celulares, compo-
siciones de recubrimiento, adhesivos y otros productos en
los que es conocida la utilidad de los uretanos y poliureas
de la técnica anterior.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención; to-
das las cantidades se dan en peso salvo indicación en con-
trario.

EJEMPLO 1

15 Se prepara una composición de poli-isocianato útil
en la manufactura de espuma de poliuretano, de la siguiente
forma:

20 (1) se disuelve toliendiamina (80 % de isómero
2,4 y 20 % de isómero 2,6) en orto-diclorobenceno (ODCB) y
se fosgena la diamina en la forma descrita en el Ejemplo 6
de la patente estadounidense nº 2.822.373 concedida a T.R.
Beck, con la salvedad de que la temperatura de la zona de
reacción es de 150°C;

25 (2) se utiliza destilación fraccionada para sepa-
rar el ODCB, el fosgeno y el ácido clorhídrico de la compo-
sición resultante, obteniéndose así, como colas del calde-
rín, una composición cruda de TDI conteniendo un residuo de
fosgenación sustancialmente no volátil, constituido predo-
minantemente por una mezcla de subproductos como la descri-
ta anteriormente al tratar de las realizaciones preferidas;
30 la composición cruda de TDI tiene un contenido en TDI del

409017 27



1 90 % aproximadamente, un contenido en residuo del 10 % aproximadamente y un equivalente de amina de 98 aproximadamente, calculado por análisis de los grupos -NCO por el método ASTM D1638;

5 (3) se mezclan 8 partes de aceite con 100 partes de la composición cruda resultante de TDI, siendo el aceite un aceite hidrocarbonado derivado del petróleo con un análisis molecular, por el método de arcilla-gel ASTM D-2007, de 76 % de hidrocarburos aromáticos, 6 % de hidrocarburos saturados y 18 % de compuestos polares;

10

(4) la mezcla resultante se somete a destilación a 160°C y 36 mm Hg para separar el TDI hasta que las colas del calderín tienen un contenido en TDI del 56 %, un contenido en residuo del 25 %, un contenido en aceite del 19 %, un equivalente de amina de 145 y una viscosidad Brookfield de 700 cps a 25°C. El contenido en TDI de las colas del calderín puede ser determinado por destilación del TDI a una temperatura de 200°C y una presión de 1 mm Hg.

15

20 El uso de la composición de poli-isocianato resultante en la manufactura de una espuma de poliuretano es ilustrado en el Ejemplo 4.

25

Si se desea, el Ejemplo 1 puede ser modificado utilizando un agente de arrastre en la etapa 4, por ejemplo introduciendo continuamente ODCB en la vasija de destilación a una temperatura y presión suficientes para permitir que el ODCB se evapore y arrastre el TDI con él, y haciendo pasar una corriente continua del TDI y ODCB destilado fuera de la vasija.

30

12-
409017 27



1
EJEMPLO 2

Otra composición de poli-isocianato de esta invención, cuya utilidad es ilustrada en el Ejemplo 3, se prepara repitiendo el Ejemplo 1 con las siguientes excepciones:

5 En la etapa 3, la cantidad de aceite utilizada es 10 partes.

10 En la etapa 4, la destilación se realiza a 164°C y 21 mm Hg hasta que las colas del calderín presentan un contenido en TDI del 30 %, un contenido en residuo del 35 % y un contenido en aceite del 35 %.

15 Después, como etapa 5, se mezclan 100 partes de las colas del calderín resultantes con 100 partes de la composición cruda de TDI preparada repitiendo las etapas I y II.

20 La composición de poli-isocianato resultante tiene un contenido en TDI del 60 %, un contenido en residuo del 22 %, un contenido en aceite del 18 %, un equivalente de amina de 135 y una viscosidad Brookfield de 165 cps a 25°C.

EJEMPLO 3

Se preparan unos almohadones para asientos de espuma de poliuretano flexible por el siguiente método:

25 (a) se mezclan 54 partes de la composición de poli-isocianato, preparada en la forma descrita en el Ejemplo 2, con 110 partes de una composición que contiene compuestos con hidrógeno activo y formada mezclando los siete ingredientes indicados más adelante en Fórmula 3.1, realizándose la mezcla de las dos composiciones durante 8 segundos a 24°C.

30 (b) se vierten 690 g de la mezcla resultante en

409017 27



1 cada uno de los moldes para almohadones utilizados y se
 cierra la tapa de cada molde; los moldes son del tipo con-
 vencional utilizado en la fabricación de almohadones de po-
 5 liuretano, calentados a 55°C y con unas dimensiones de 15" x
 15" x 4" (38,1 x 38,1 x 10,2 cm);

(c) veintidós minutos después de terminada la
 etapa b, se abren los moldes y se saca el almohadón para
 asientos de espuma de poliuretano que se ha formado.

| Ingr. nº | Fórmula 3.1 | Partes |
|----------|--|--------|
| 10 1 | polioxipropilen-éter-triol a base de tri- metilolpropeno, terminado con óxido de etileno, relación de óxido de etileno/ óxido de propileno 13/87, peso molecu- lar medio numeral alrededor de 4700 | 100,0 |
| 15 2 | poliamina preparada por condensación de anilina y o-cloroanilina con formalde- hído, como se describe en el Ejemplo 6 de la patente estadounidense 3.563.906 | 3,5 |
| 3 | aceite de polidimetilsiloxano, calidad 5 centistokes | 0,025 |
| 4 | trietilendiamina (solución al 33 % en di- propilenglicol) | 0,9 |
| 5 | N-etilmorfolina | 0,5 |
| 20 6 | agua | 2,7 |
| 7 | fosfato de tri(2,3-dibromopropilo) | 3,0 |

25 El ingrediente nº 3 suele aumentar la uniformidad
 de la celdilla de espuma. Los ingredientes núms. 4 y 5 sir-
 ven como catalizadores; el ingrediente nº 6 sirve como agen-
 te espumante y el ingrediente nº 7 mejora las propiedades
 retardantes de la combustión y de compresión permanente del
 producto.

30 La mezcla resultante de la etapa (a) tiene un
 índice -NCO de 103; por lo tanto, por cada 103 equivalentes
 de grupos -NCO proporcionados por la composición de poli-iso



1 cianato, los ingredientes 1, 2 y 7 de la Fórmula 3.1 proporcionan 100 equivalentes de hidrógeno activo.

5 Un almohadón preparado según el Ejemplo 3 se somete a ensayo por los procedimientos de ASTM D-1564. Los resultados se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

| | | |
|--|------|---------|
| Densidad global, libras/pie ³ (kg/m ³) | 2,94 | (.47,1) |
| Resistencia a la tracción, psi (kg/cm ²) | 15 | (1,06) |
| Alargamiento a la ruptura, % | 93 | |
| 10 Resistencia al rasgado, libras/pulgada (kg/cm) | 1,2 | (0,214) |
| Carga de indentación, psi para 50 pulgadas ² (kg/cm ² para 322,5 cm ²) | | |
| 25 % de deformación | 42 | (2,95) |
| 65 % de deformación | 125 | (8,79) |
| 15 25 % de recuperación | 32 | (2,25) |
| Factor de pandeo | 3,0 | |
| Compresión permanente, ASTM Método B, 50 % de deformación, % | 37 | |
| Resiliencia por caída de bola, % | 55 | |

20 EJEMPLO 4

Se prepara una espuma de poliuretano rígido de gran densidad, para uso como imitación de la madera en la manufactura de muebles, por el siguiente método:

25 (a) se mezclan 110 partes de una composición de poli-isocianato, preparada en la forma descrita en el Ejemplo 1, con 118 partes de una composición preparada mezclando los ingredientes indicados más adelante en la Fórmula 4.1, realizándose la mezcla de las dos composiciones durante 50 segundos a 24°C;

30 (b) la mezcla resultante se vierte de una sola

15
409017 27



1 vez en un molde metálico abierto por la parte superior, calentado a 55°C y con unas dimensiones de 12" x 12" x 1" (30,5 x 30,5 x 2,54cm);

(c) se deja formar la espuma.

5

| Fórmula 4.1 | | Partes |
|-------------|---|--------|
| | Polipropilen-éter-poliol, peso equivalente 161, viscosidad 6500 cps a 25°C, densidad 1,09 g/ml a 25°C ("Selectrofoam" 6452 de las PPG Industries, Pittsburgh, Pa.). | 116,0 |
| 10 | Agente tensoactivo estabilizante de la espuma, copolímero de bloque de polioxialquilen-polidimetilsiloxano hidrolíticamente estable (DC-193 de la Dow Corning Corp., Midland, Michigan) | 1,5 |
| | Catalizador de mercapturo de estaño ("Markure" UL-1 de la Argus Chemical Corp., Brooklyn, N.Y.) | 0,15 |
| | Agua | 0,5 |

15 + La espuma alcanza su altura máxima en 120 segundos y, bastante sorprendentemente, su resistencia es suficiente para ser arrancada del molde 6 minutos después de iniciada la etapa (a). Este valor de 6 minutos para el periodo que transcurre antes de desmoldear es relativamente

20 corto cuando se compara con los valores obtenidos en un procedimiento similar en el que la composición de poli-isocianato de la etapa (a) es sustituida por otros materiales de poli-isocianato no comprendidos en la invención y representativos de los utilizados para la manufactura de espuma

25 de poliuretano de imitación a madera. Las propiedades del producto de espuma del Ejemplo 4 son las siguientes: densidad moldeada de 14,7 libras/pie³ (.235 kg/m³) (método de ensayo ASTM D-1622), resistencia a la compresión de 620 psi (43,6 kg/cm²) al 7 % de deformación (ASTM D-1621), valor

30 de sujeción de clavo de 24 libras (11 Kg) (ASTM D-1761)

40901 / 27



1 y valor de sujeción de tornillo de 90 libras (41 Kg)
 (ASTM D-1761).

EJEMPLO 5

5 Se prepara una espuma de poliuretano rígido que es útil como material aislante, por el siguiente método:

(a) se mezclan 126 partes de una composición de poli-isocianato, preparada según el Ejemplo 1, con 145 partes de una composición obtenida mezclando los ingredientes indicados a continuación en la fórmula 5.1, realizándose la mezcla a 25°C;

(b) se vierte la mezcla resultante en un molde abierto por la parte superior que se encuentra a 25°C y

(c) se deja formar la espuma.

Fórmula 5.1

Partes

| | | |
|----|--|------|
| 15 | Polipropileno-éster-poliol, peso equivalente 120, viscosidad 22.000 cps a 25°C, nitrógeno amínico, alrededor de 1,2 % ("Selectrofoam" 6406 de las PPG Industries, Pittsburgh, Pa.) | 100 |
| | Agente tensoactivo estabilizante de la espuma de la Fórmula 4.1 | 2,0 |
| | N,N-dimetiletanolamina | 0,8 |
| 20 | Trietilendiamina | 0,2 |
| | Triclorofluormetano | 42,0 |

Algunas propiedades del producto espumado del Ejemplo 5 y los métodos de ensayo utilizados están indicadas en la Tabla II.

25

TABLA II

| | |
|--|-----------|
| Densidad, núcleo soplado libremente, libras/pie ³ (kg/m ³), ASTM D-1622 | 2,0 (32) |
| Resistencia a la compresión, psi (kg/cm ²) | |
| Paralela al soplado (14 % de deformación) | 30 (2,11) |
| Perpendicular al soplado (11 % de deformación) | 20 (1,41) |

30

409017

27 NOV 1971



1

ASTM D-1621

Factor K, $\frac{\text{BTU}}{\text{h} \cdot \text{pie}^2 \cdot ^\circ\text{F} \cdot \text{pulgada}}$ (cond. térmica cal. g/seg./
 $\frac{\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}}{\text{cm}}$
Original 0,102 (3,51 x 10⁻⁵)

5

Envejecido 4 semanas, 25°C, muestra
cortada 0,140 (4,82 x 10⁻⁵)

ASTM C-177

EJEMPLO 6

10

15

20

25

Se prepara una composición de recubrimiento de poliurea, útil para la aplicación de recubrimientos duros sobre diversos substratos y se evalúa (a) mezclando 8 partes de xileno con 100 partes de una composición de poli-isocianato preparada de acuerdo con el Ejemplo 2; (b) mezclando 1,5 partes de N,N-dimetiletanolamina con 50 partes de N,N-dimetiloleamida; (c) combinando la mezcla obtenida en la etapa (a) con la mezcla obtenida en la etapa (b), obteniendo así una composición de recubrimiento que permanece fluida y útil cuando se almacena durante 24 días o más fuera del contacto de la humedad; (d) utilizando una brocha de pintar para aplicar tres capas de la composición de recubrimiento obtenida en la etapa (c) a unos paneles de ensayo de madera contrachapada y planchas de acero, teniendo cada recubrimiento un espesor de unas 2 mils (0,05 cm.) cuando está seco y secando al tacto en unos 30 minutos. La primera capa se seca durante 4 horas a 25°C, la segunda durante 24 horas y la tercera durante 24 horas. El recubrimiento polimérico duro resultante, de tres capas, tiene una dureza Sward de 32 (método de ensayo ASTM D2134).

EJEMPLO 7

30

Se prepara un elastómero de poliuretano mezclando primero 100 partes de la composición de poli-isocianato,

4089017

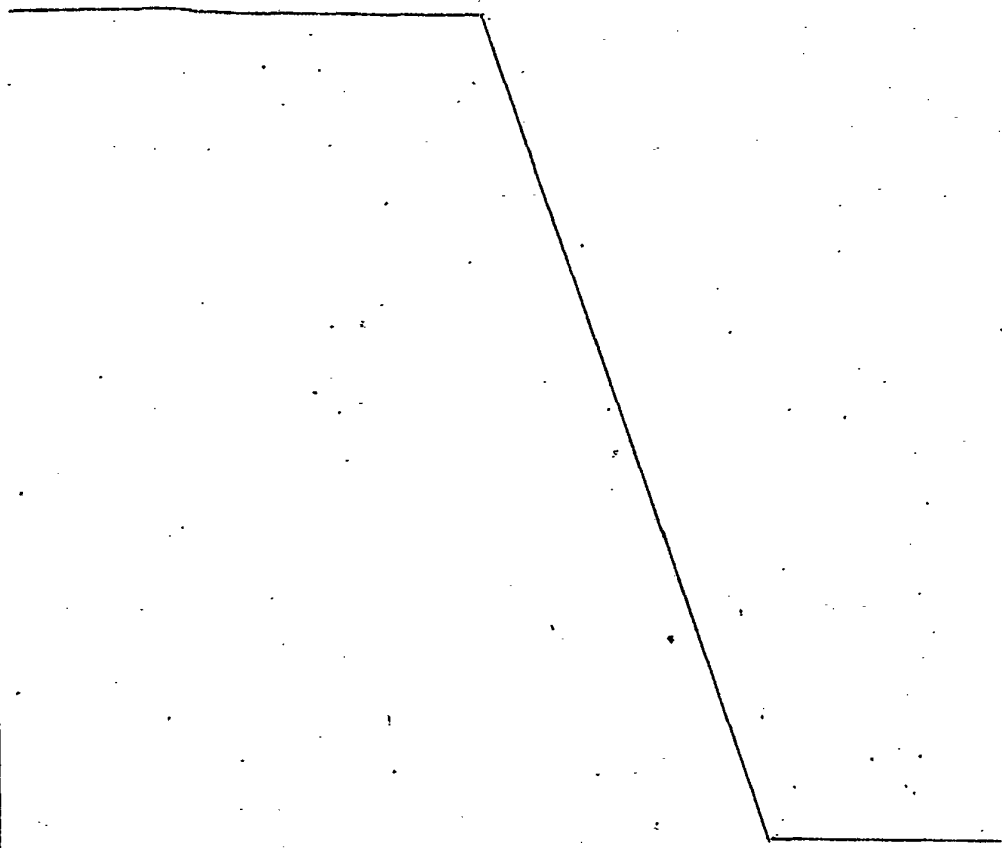
27 NOV 1954



1
5
10
15
20
25
30

obtenida en el Ejemplo 2, con 370 partes de politetrametilen-éter-glicol (calentado a 40°C) con un peso molecular medio numeral de 1000 aproximadamente y 0,4 partes de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se vierte en un molde de 6" x 6" x 0,075" (15,2 x 15,2 x 0,19 cm.) calentado a 100°C. Después de mantener el molde a 100°C durante 40 minutos, la muestra se cura en una prensa durante 3 horas a 100°C. A continuación la muestra se saca del molde y se post-cura a 70°C durante 16 horas. El elastómero resultante tiene una dureza Shore A de 56 (ASTM D676), una resistencia a la tracción de 457 psi (32,1 kg/cm²) (ASTM D412) y un alargamiento a la ruptura de 287 % (ASTM D412).

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



409017 27



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de polímeros de poliuretano o poliurea modificados con aceite, que consiste en:

5

I. proporcionar una composición que comprende:

(A) alrededor de 10-90 % en peso de di-isocianato de toluileno,

10

(B) alrededor de 5 a 50 % en peso de un componente residual constituido por el subproducto sustancialmente no volátil que se forma durante la preparación de di-isocianato de toluileno por fosgenación de toluilendiamina en un disolvente orgánico y que permanece en las colas del calderín después de haber separado por destilación las impurezas volátiles y

15

(C) alrededor de 3 a 50 % en peso de un aceite hidrocarbonado con un análisis molecular, por el método de arcilla-gel ASTM D-2007, de alrededor de 50-100 % en peso de hidrocarburos aromáticos, alrededor de 0-35 % en peso de hidrocarburos saturados y alrededor de 0-30 % en peso de compuestos polares;

20

II. poner en contacto dicha composición por lo menos con un compuesto conteniendo hidrógeno activo, seleccionado entre el grupo formado por compuestos hidroxilados polifuncionales, aminas polifuncionales, aminoalcoholes polifuncionales y agua y

25

III. dejar en contacto dicha composición con dicho compuesto conteniendo hidrógeno activo, bajo condiciones que permitan que este último reaccione con los componentes A y B hasta que se forma un polímero de poliuretano o de po-

30

409017



1 liurea modificado con aceite.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la etapa II consiste en mezclar un compuesto hidroxilado polifuncional con la composición de la etapa I en proporciones tales que la mezcla resultante contiene alrededor de 0,9-2 equivalentes de grupos isocianato por equivalente de dicho compuesto hidroxilado.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que dicho compuesto hidroxilado es un poliol polimérico seleccionado entre el grupo formado por polialquilenéter-polióles, hidrocarburos polialifáticos terminados en hidroxilo y poliésteres conteniendo varios grupos hidroxilo.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que se agrega un agente espumante a la mezcla y el agente espumante es activado de manera que se forma una espuma de poliuretano.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la etapa I comprende las operaciones de:

preparar una composición de di-isocianato de toluileno crudo (TDI) conteniendo dicho componente residual, por fosgenación de tolilendiamina en un disolvente orgánico y separación de las impurezas volátiles que comprenden el fosgeno y ácido clorhídrico por destilación y

después de la fosgenación, añadir dicho aceite hidrocarbonado.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que el aceite citado se agrega después de la destilación de las impurezas.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 5,

409017

27 NOV 1952



1 en el que la mezcla de TDI crudo y aceite es sometida a
condiciones de destilación, con lo que el destilado con-
tiene alrededor de 1-98 % en peso del TDI formado en di-
5 cha fosgenación y las colas del calderín contienen el com-
ponente residual y el aceite.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7,
en el que se encuentra presente un agente de arrastre del
TDI mientras se destila por lo menos una parte del TDI que
ha de ser separado de dicha mezcla.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el contenido en di-isocianato de tolueno de la
composición es alrededor de 25-70 % en peso.

15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el contenido en componente B de la composición
es alrededor del 15-35 % en peso.

20 11. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que alrededor del 50-100 % en peso del componente B
está constituido por una mezcla de (1) biuret, (2) carbo-
di-imida, (3) poli-carbo-di-imida, (4) trimeros de di-iso-
cianato de tolueno y (5) un producto de reacción de fos-
geno o ácido clorhídrico con uno por lo menos de los com-
ponentes (1), (2) y (3); encontrándose presentes los gru-
pos isocianato en (1), (2), (3), (4) y (5).

25 12. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el contenido en componente C de la composición
es alrededor de 15-35 % en peso.

30 mte 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el componente C tiene un contenido en hidrocar-
buros aromáticos alrededor de 65-90 % en peso, un contenido
en hidrocarburos saturados alrededor de 0-25 % en peso y un

409017

27 NOV 1972



1 contenido en compuestos polares alrededor de 5-25 % en peso.

14. Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE PO
5 LIURETANO O POLIUREA MODIFICADOS CON ACEITE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintidos pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 27 noviembre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

[Handwritten signature]
P. D. U.

10

15

20

25

[Handwritten initials]

30