

409292

REF: CASO No. 15,792-F

FC 16-7-75



Int. Cl.: C03G

Nº 409.292

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 2030 ABBOTT ROAD P.O. BOX 1967.-MIDLAND
MICHIGAN 48640.- ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO
PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE URETANO
SOLIDAS Y DE RAPIDA SOLIDIFICACION.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 205.697 del 7-12-71

TR



409292

1 Esta invención se refiere a poliuretanos y más especialmente se refiere a mejoras introducidas en un procedimiento para la preparación de resinas de poliuretano rígidas, densas y de solidificación rápida.

5 Se conocen composiciones de poliuretano de solidificación rápida que requieren el uso de polioles con una funcionalidad de 3 como mínimo.

10 Ahora se ha descubierto inesperadamente que pueden prepararse poliuretanos rígidos de rápida solidificación a partir de polioles difuncionales cuando el poli-isocianato tiene una funcionalidad de 2,5 como mínimo.

15 El término "solidificación rápida" en el sentido utilizado aquí significa que la composición solidificará rápidamente sin aplicación de fuentes externas de calor y podrá ser sacada del molde dentro de los 5 minutos y preferiblemente dentro de los 3 minutos subsiguientes al momento de mezcla del catalizador organometálico con la composición. Al sacarlos del molde, los productos tienen una resistencia suficiente para ser manipulados y normalmente tienen la resistencia suficiente para ser empleados para su fin propuesto; sin embargo, las propiedades físicas, si se desea, habitualmente pueden ser mejoradas por post-curado a temperaturas elevadas.

20 El término "densa" en el sentido utilizado aquí significa que el producto de poliuretano tiene una densidad de 1,0 g/cc como mínimo.

25 El término "rígido" en el sentido utilizado aquí significa que el producto tiene un valor del alargamiento inferior al 100 %.

30 Las composiciones de poliuretano rígidas y densas, de rápida solidificación, de esta invención se obtienen mezcladas

409292

- 3 -

Nº 409.292

26



1 do íntimamente una composición que comprende: (A) un compues-
to dihidroxilado con un peso equivalente hidroxílico infe-
rior a 250; (B) un poli-isocianato orgánico con una funcio-
5 nalidad NCO de 2,5 como mínimo; (C) un compuesto modificador
líquido con un punto de ebullición de 150°C por lo menos y
que modera la reacción exotérmica entre los componentes (A),
(B) y (D) sin reacción sustancial con los mismos y (D) un ca-
talizador organometálico; donde los componentes (A) y (B) se
encuentran en cantidades tales que la relación NCO:OH está
10 comprendida entre 0,8 y 1,5 y preferiblemente entre 0,9 y
1,2; la cantidad de componente (C) es de 0,2 a 50 % y prefe-
riblemente de 20 a 40 % del peso combinado de los componentes
(A), (B) y (C), con la condición de que cuando el componente
(C) es un compuesto haloalifático, se emplea en una propor-
15 ción de 0,2 a 50 % y preferiblemente de 2 a 20 % en peso,
calculado sobre el peso combinado de (A), (B) y (C) y cuando
los compuestos haloalifáticos también contienen grupos hi-
droxilo, de 0,2 a 10 % y preferiblemente de 1 a 5 % del peso
combinado de los componentes (A), (B) y (C) y el componente
20 (D) se encuentra en proporciones de 0,1 a 2,0 % del peso
combinado de los componentes (A), (B) y (C).

Los compuestos dihidroxilados adecuados con un peso
equivalente OH inferior a 250 que se emplean como componen-
te (A) son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, buti-
25 lenglicol, pentanodiol, hexanodiol, dietilenglicol, dipropi-
lenglicol, bisfenol A, resorcinol, catecol, hidroquinona,
mezclas de los citados, aductos de un compuesto dihidroxi-
lado y un compuesto epoxi vecinal como, por ejemplo, óxido
de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno,

30



409292

1 epiclorhidrina, epibromhidrina y mezclas de éstos. Cuando
el compuesto dihidroxilado es un sólido, es empleado adecua-
damente disolviéndolo en un disolvente apropiado seleccionado
entre los compuestos que se emplean adecuadamente como com-
5 ponente (C) tales como, por ejemplo, fosfato de tri-n-butilo
y fosfato de trietilo.

Los poli-isocianatos adecuados que se emplean como
componente (B) en las composiciones de poliuretano de esta
invención son los que contienen una funcionalidad NCO media
10 de 2,5 como mínimo como, por ejemplo, los polifenilisocia-
natos de polimetileno, prepolímeros conteniendo NCO tales
como los productos de reacción de un exceso de un di-isocia-
nato orgánico con compuestos polihidroxilados de 3 a 8 gru-
pos OH por molécula como, por ejemplo, glicerina, trimetilol-
15 propano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, mezclas de és-
tos y mezclas con compuestos dihidroxilados de forma que la
funcionalidad hidroxílica media de la mezcla sea de 2,5 como
mínimo. Se prefiere que el poli-isocianato orgánico sea lí-
quido; sin embargo, en el caso en que sea sólido o semisólido
20 o de una viscosidad relativamente alta, de manera que re-
sulte difícil o incómoda la mezcla con los otros componentes,
puede ser preparado en un disolvente adecuado seleccionado
entre las composiciones empleadas como componente (C) aquí
y cualquier cantidad de este componente (C) empleada como
25 disolvente del poli-isocianato se considera parte de la can-
tidad total de componente (C) empleada en la composición de
poliuretano. Estos disolventes adecuados son, por ejemplo,
triclorobenceno y carbonato de propileno.

Los di-isocianatos orgánicos adecuados que se emplean
30 en la preparación de los prepolímeros que contienen por tér-

409292

- 5 -



1 mino medio por lo menos 2,5 grupos NCO son, por ejemplo,
2,4-di-isocianato de tolueno, 2,6-di-isocianato de tolueno,
di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de p,p'-difenil-
metano, di-isocianato de p-fenileno, difenil-di-isocianato
5 de metileno hidrogenado, di-isocianato de naftaleno, di-iso-
cianato de dianisidina y mezclas de dos o más poli-isociana-
tos.

Los prepolímeros empleados como poli-isocianato, com-
ponente (B), en esta invención tienen un contenido en NCO
10 libre del 8 al 40 % y preferiblemente del 12 al 32 % en peso.

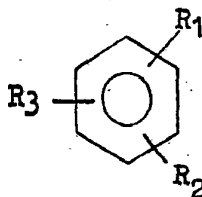
Los compuestos adecuados que se emplean como compues-
to modificador, componente (C), en esta invención son los
compuestos líquidos con un punto de ebullición superior a
150°C a la presión atmosférica y que moderan la reacción exo-
15 térmica entre los componentes (A), (B) y (D) sin reacción
sustancial con los mismos. Son seleccionados entre el grupo
formado por aceites grasos, ácidos grasos, fosfatos orgáni-
cos, fosfitos orgánicos, fosfonatos orgánicos, éteres cícli-
cos, compuestos aromáticos, compuestos aromáticos parcial-
mente hidrogenados, compuestos alifáticos halogenados, com-
20 puestos alifáticos halogenados hidroxilados, sulfonas cícli-
cas, carbonatos orgánicos, ésteres líquidos de ácidos carbo-
xílicos y mezclas de los mismos.

Los compuestos aromáticos adecuados que se emplean
25 como compuesto modificador líquido con un punto de ebulli-
ción superior a 150°C (componente C) en esta invención, son,
por ejemplo bencenos sustituidos con radicales alifáticos
de cadena lineal y ramificada, radicales alcoxi y halóge-
no, bencenos sustituidos con grupos aromáticos y éteres aró-
máticos como, por ejemplo, propenilbenceno, propilbenceno,
30 butilbenceno, etiltolueno, butiltolueno, propiltolueno, —



1 óxido de difenilo, bifenilo, o-, m- y p-dietilbenceno, do-
decilbenceno, octadecilbenceno, bromobenceno, 1-bromo-3-
clorobenceno, 1-bromo-4-fluorbenceno, 1-bromo-2-yodobenceno,
5 1-bromo-3-yodobenceno, 1-cloro-4-fluorbenceno, o-dibromoben-
ceno, m-dibromobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno,
1,3-dipropoxibenceno, 1-etil-4-propilbenceno, 1-fluor-4-yodo-
benceno, 4-bromo-o-xileno, α-bromo-m-xileno, 4-bromo-m-xile-
no, α-cloro-m-xileno, 4-etil-m-xileno, 5-etil-m-xileno, 2-
bromo-p-xileno, α-cloro-p-xileno, 2-etil-p-xileno, o-bromo-
10 tolueno, m-bromotolueno, o-, m-, y p-clorotolueno, terc-butil-
estireno, α-bromoestireno, β-bromoestireno, α-cloroestireno,
β-cloroestireno y mezclas de los mismos.

15 Los compuestos anteriores están representados por la
siguiente fórmula general, entendiéndose que estos compues-
tos representados por la fórmula son líquidos y tienen unos
puntos de ebullición superiores a 150°C a la presión atmosfé-
rica:



20 donde R₁, R₂ y R₃ están seleccionados independientemente
entre un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, un gru-
po alquénilo de 2 a 3 átomos de carbono, un halógeno, un
25 grupo alcoxi, un grupo aromático e hidrógeno.

Otros compuestos aromáticos adecuados que se emplean
como compuesto modificador líquido (Componente C) en esta
invención son los compuestos líquidos de múltiples anillos,
30 con un punto de ebullición superior a 150°C, como, por ejem-

409292



MAY 1975

1 plo, 1-cloronaftaleno, 1-bromonaftaleno y mezclas de los
mismos.

5 Los compuestos aromáticos de anillos múltiples par-
cialmente hidrogenados, que se emplean adecuadamente como
compuesto modificador líquido (Componente C) en esta inven-
ción, son por ejemplo, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2,3,4-tetra-
hidronaftaleno y sus mezclas.

10 Los ácidos grasos y aceites grasos naturales adecua-
dos que se emplean como compuestos modificadores líquidos
(Componente C) en esta invención son, por ejemplo, ácido
oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y los ácidos gra-
sos resultantes de la hidrólisis de aceites naturales de
origen animal y vegetal, incluidos, por ejemplo, aceite de
15 aceite de soja y ácidos tales como los obtenidos como subpro-
ductos en procesos químicos, tales como, por ejemplo, tall-
oil, subproducto resultante de la conversión de pulpa de
madera en papel por el proceso al sulfato y mezclas de cual-
quiera de los anteriores.

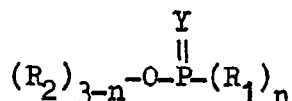
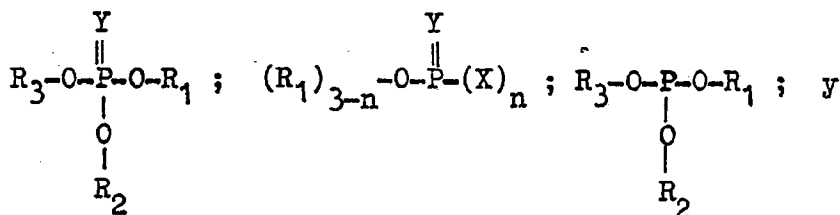
20 También actúan como compuesto modificador líquido los
aceites grasos naturales con puntos de ebullición superiores
a 150°C como, por ejemplo, aceite de lino, aceite de castor,
aceite de tung, aceite de pescado y aceite de soja.

25 Los compuestos organofosfóricos adecuados que se em-
plean como compuesto modificador líquido, componente (C),
son, por ejemplo, organofosfatos, organofosfitos y organofos-
fonatos con puntos de ebullición superiores a 150°C.

30 Los organofosfatos, fosfitos y fosfonatos que se em-
plean como compuesto modificador líquido son los compuestos
líquidos representados por las fórmulas:

409292

- 8 -



donde R_1 , R_2 y R_3 están seleccionados independientemente entre el grupo formado por alquilo, alcoxiarilo, ariloxiarilo, alcarilo, aralquilo y derivados halogenados de los mismos. Y es oxígeno o azufre, X es un halógeno, es decir cloro, flúor, bromo o yodo, n tiene un valor de 1 ó 2. Los compuestos adecuados 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, diclorotionofosfato 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).

Cuando se emplean halofosfatos, dihalofosfatos, halofosfitos o dihalofosfitos o sus derivados tiono como compuesto modificador líquido (Componente C), preferiblemente se

409292

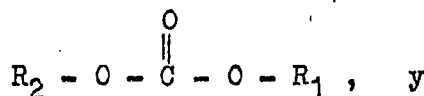
- 9 -



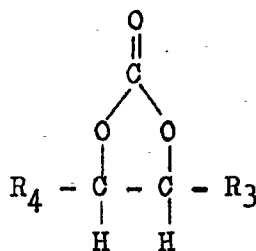
1 agregan a la composición inmediatamente antes del cata-
lizador organometálico, con objeto de reducir al mínimo su
reacción con los grupos hidroxilo del diol, componente (A).

5 Los compuestos organofosfóricos pueden ser preparados
por los procedimientos descritos en ORGANO-PHOSEPHORUS
COMPOUNDS, G.M. Kosolapoff, John Wiley & Sons, Inc., 1950.

Los carbonatos orgánicos líquidos adecuados que se
emplean como modificador líquido, componente (C), en esta
invención son los carbonatos acíclicos y cíclicos representa-
dos por las fórmulas:



15



20

donde cada radical R_1 y R_2 es independientemente arilo,
alquilo (de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente) o al-
quenilo (de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente) y deri-
vados sustituidos de los mismos y cada radical R_3 y R_4 está
seleccionado entre los mismos grupos que R_1 y R_2 e hidróge-
no.

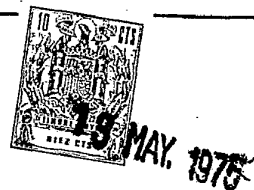
25

Los carbonatos orgánicos acíclicos líquidos adecuados
que se emplean en esta invención son, por ejemplo, bis(carbo-
nato de 2-cloroetilo), carbonato de di-n-butilo, carbonato
de butildiglicol, carbonato de cresildiglicol, carbonato de
dibutilo, carbonato de di-2-etilhexilo, carbonato de dimeta-
lilo y carbonato de dinonilo.

30

409292

- 10 -



1 Los carbonatos orgánicos cíclicos líquidos adecuados son, por ejemplo, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de estireno, mezclas de los mismos y similares.

5 Los poliéteres cíclicos adecuados que se emplean 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/o óxido de propileno.
10 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 epíclorhidrina.
15 na.

Los compuestos modificadores polietéreos cíclicos líquidos se preparan por los procedimientos mencionados en "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts" por C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., Vol. 89, pág. 7017-7036, 1968, "Twelve-Membered Polyether Rings. The Cyclic Tetramers of Some Olefin Oxides" por R.S. Kern; y J. Org. Chem., Vol. 33, págs. 388-390, 1968.
20

Los compuestos alifáticos halogenados adecuados con un punto de ebullición superior a 150°C que se emplean 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, poliepíclorhidrindiol con un peso equivalente superior a unos 700 y hasta 4000, parafinas cloradas, 1-mercapto-3-cloropropanol-
25
30



1 2,3-cloropropano-1,2-diol, 2-cloropropano-1,3-diol, 1,3-di-cloro-2-propanol y mezclas de los mismos.

5 Los compuestos alifáticos halogenados que no contienen grupos hidroxilo se emplean en cantidades comprendidas entre 0,2 y 50 % de la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C) y preferiblemente entre 2 y 20 % en peso, sobre la misma base, es decir la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C). Cuando los compuestos alifáticos halogenados aquí empleados contienen también grupos hidroxilo y tienen un peso equivalente hidroxílico inferior a 500, 10 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).

15 Las sulfonas cíclicas adecuadas que se emplean como compuesto modificador líquido son las sulfonas cíclicas de 5 miembros como, por ejemplo, 3-metilsulfolano (1,1-dióxido de 3-metiltetrahidrotiofeno).

20 Los ésteres adecuados de un ácido carboxílico que pueden ser empleados como componente (C) en esta invención son los ésteres preparados a partir de ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono como, por ejemplo, los ácidos ftálico, adípico, acetoacético, fórmico, acético y abiético y en los que el radical éster contiene de 1 a 20 átomos de carbono como metilo, etilo, 25 propilo, butilo, hexilo, ciclohexilo, octilo, decilo, dodecilo y eicosilo, siempre que el éster de ácido carboxílico tenga un punto de ebullición superior a 150°C y sea líquido a la temperatura ambiente.

30 Los ésteres pueden ser preparados por condensación de un ácido de 1 a 20 átomos de carbono con un alcohol ali-

409292

-12 -



1 fático, saturado o insaturado, de 1 a 20 átomos de carbono,
con la condición de que el producto éster sea líquido y
tenga un punto de ebullición superior a 150°C.

5 El término "modificador líquido que hierve por encima
de 150°C" incluye las mezclas eutécticas de las clases de
compuestos anteriormente descritas que son sólidas a la
presión atmosférica pero dichas mezclas eutécticas son lí-
quidas a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica
10 tienen unos 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 ele-
mento líquido de cualquiera de las clases de compuestos des-
critas con puntos de ebullición superiores a 150°C, con lo
que la solución resultante es un líquido en las condiciones
15 normales de presión y temperatura y tiene un punto de ebu-
llición a la presión atmosférica superior a 150°C.

Los catalizadores organometálicos adecuados para la
formación de uretanos que se emplean en esta invención son,
por ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, cinc,
20 plomo, mercurio, cadmio, bismuto, cobalto, manganeso, anti-
monio y hierro tales como, por ejemplo, sales metálicas de
un ácido carboxílico conteniendo de 2 a 20 átomos de carbo-
no aproximadamente, como octoato estannoso, dilaurato de
dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, acetilacetato
25 férrico, octoato de plomo, oleato de plomo, propionato fe-
nilmercúrico, naftenato de cobalto, naftenato de plomo y
mezclas de los mismos.

Se prefiere utilizar los catalizadores en forma lí-
quida. Los catalizadores que no son normalmente líquidos
30 pueden ser agregados en forma de solución en un disolvente

409292



1

que sea compatible con los otros componentes empleados en la composición de este invento. Estos disolventes adecuados son, por ejemplo, ftalato de dioctilo, polioxialquilenglicoles, esencias minerales, dipropilenglicol y mezclas de

5

los mismos.

Se ha indicado previamente que la cantidad del catalizador organometálico está comprendida entre 0,01 y 10%. Sin embargo, cuando el compuesto modificador líquido es un compuesto aromático o un compuesto alifático halogenado como los aquí descritos, el intervalo operable para la cantidad de catalizador a emplear es 0,02 a 10% preferiblemente de 0,05 a 2% y todavía mejor de 0,01 a 0,5% en peso. calculado sobre los pesos combinados de los componentes (A), (B) y (C).

10

15

Los productos de poliuretano rígido pueden ser preparados mezclando rápidamente los componentes de las composiciones de esta invención. Se prefiere mezclar íntimamente entre sí los componentes representados por (A), el diol, (B), el poli-isocianato y (C), el compuesto modificador líquido y después combinar la mezcla resultante con el componente (D), el catalizador. Pueden emplearse dispositivos mecánicos dispensadores o una combinación de mezclador-dispensador, utilizando dos o más corrientes de los componentes individuales o mezclas de componentes que son introducidos en dicho dispositivo.

20

25

En las composiciones de esta invención pueden emplearse, sin apartarse de los límites de la misma, otros componentes como cargas inertes como, por ejemplo, arena, microesferas, fibras de vidrio, amianto, gránulos de aluminio y carburo de silicio en polvo, agentes colorantes, como pig-

30

409292

- 14 -



MAY 1975

1 mentos y tintes incluidos, por ejemplo, el óxido crómico, el
óxido férrico y sus mezclas.

5 Las composiciones de esta invención forman rápidamente
productos sólidos que pueden ser desmoldeados, es decir
los artículos producidos a partir de las mismas pueden ser
sacados del molde, dentro de los 5 minutos, habitualmente
dentro de los 3 minutos y preferiblemente dentro de 1 minuto
o menos desde el momento en que el catalizador se combina
con la mezcla y no requieren la aplicación de fuentes exter-
nas de calor para conseguir esto, aunque en algunas circuns-
tancias puede ser aconsejable post-curar los productos, a
10 temperaturas elevadas, con objeto de desarrollar ciertas
propiedades. Las composiciones de esta invención no solamen-
te pueden ser desmoldeadas dentro de los 5 minutos y con
frecuencia en menos de 2 ó 3 minutos, sino que los objetos
colados producidos a partir de las mismas han desarrollado
15 unas propiedades de resistencia suficientes para ser em-
pleados inmediatamente en su fin pretendido, una vez enfria-
dos a la temperatura ambiente. Los objetos colados están
calientes o templados al tacto inmediatamente después de
sacarlos del molde debido al calor exotérmico generado du-
rante la reacción. Esto constituye una valiosa contribución
a la técnica del moldeo de uretanos, ya que la productivi-
dad puede ser aumentada empleando una cantidad dada de mol-
des.

25 La elección del catalizador implica el tiempo de in-
ducción deseado entre el momento de mezclar el catalizador
con los reactivos y la solidificación "instantánea" de la
mezcla líquida. Por ejemplo, si se utiliza polifenilisocia-
nato de polimetileno junto con dipropilenglicol y un óster
30

409292



1 de un ácido dibásico como el ftalato de dioctilo como com-
puesto modificador líquido, entonces la adición de 1 % del
catalizador octoato estannoso dará un tiempo de retraso o
inducción de 20 segundos antes de que la mezcla súbitamente
5 "congele" en un sólido. El empleo de un carboxilato de man-
ganeso al mismo nivel de catalizador prolonga este tiempo
de inducción hasta 60 segundos y el octoato de plomo (24 %
de Pb) exhibe un tiempo de inducción de 105 segundos antes
de que se produzca una solidificación extraordinariamente
10 rápida.

El cambio de isocianato a uno más reactivo, es decir
la sustitución del polifenilisocianato de polimetileno por
un prepolímero preparado a partir de di-isocianato de to-
lueno, reduce correspondientemente el tiempo de inducción
antes de que tenga lugar la solidificación rápida para un
15 mismo nivel de isocianato.

Los materiales apropiados con los que se pueden for-
mar los moldes adecuados para la colada de las composicio-
nes de esta invención pueden ser polímeros como, por ejem-
plo, polietileno, polipropileno y sus copolímeros, poli-
20 uretanos, polisiloxanos elastoméricos, tereftalato de po-
lietileno, poliepóxidos curados y sus mezclas.

Se prefiere emplear unos moldes de pared relativamen-
te delgada o moldes con una capacidad calorífica o conduc-
25 tividad térmica baja. Los moldes pesados de materiales con
una conductividad térmica relativamente grande como alumi-
nio, cobre, hierro o acero, pueden plantear problemas de
curado, es decir, las sustancias reaccionantes pueden no
ser fácilmente desmoldeadas a no ser que el molde sea pre-
30 calentado a 50-90°C, especialmente cuando se cuegan seccio-

409292



1 nes relativamente delgadas. Sin embargo, pueden emplearse
materiales de gran conductividad térmica, como cobre o alu-
minio, en forma de moldes de paredes delgadas sin precalen-
tar, si la capacidad térmica del molde es relativamente ba-
5 ja en comparación con la cantidad de calor liberada en la
colada.

Las composiciones de esta invención son útiles como
material de colada para la preparación de superficies de
apoyo, separadores anulares, objetos decorativos, muebles o
10 piezas para muebles, engranajes u otros componentes de ma-
quinaria y tapones y tapas protectores roscados.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de esta in-
vención. Salvo indicación en contrario, en los ejemplos los
componentes A, B y C se mezclan íntimamente. Después el ca-
talizador se combina rápidamente con la mezcla previamente
15 bien combinada y la mezcla resultante se vierte en un vaso
de polietileno como molde.

EJEMPLO 1

Los componentes de este ejemplo son los siguientes:

14 g de propilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una
funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

30 g de 1-cloronaftaleno

1 cc del catalizador octoato estannoso.

25 La mezcla solidifica súbitamente dentro de 30 segun-
dos después de la adición del catalizador y 30 segundos más
tarde la pieza colada se saca del molde. La pieza colada
rígida está exenta de burbujas y tiene una densidad de
1,15 g/cc.

30

409292

- 17 -



1 Experimento comparativo demostrando la inoperabilidad en ausencia del componente líquido C.

Los componentes del ejemplo comparativo son:

28 g de propilenglicol

5 92 g de polifenilisocianato de polimetileno

2 cc del catalizador octoato estannoso

10 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 30 segundos después de la adición del catalizador pero entonces la pieza colada comienza a hincharse y combarse. La pieza colada deformada resultante tiene una densidad de 0,8 g/cc. El producto, aunque rígido no es sólido.

EJEMPLO 2

Los componentes de este ejemplo son:

18 g de dietilenglicol

15 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

20 g de carbonato de propileno cíclico

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

20 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 20 segundos después de la adición del catalizador y 25 segundos más tarde la pieza colada resultante se saca del molde. La pieza colada rígida y densa tiene una densidad de 1,2 g/cc. Experimento comparativo demostrando la inoperabilidad de los catalizadores amínicos.

25 Se mezclaron los siguientes componentes:

18 g de dietilenglicol

30 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

409292

- 18 -



1 20 g de carbonato de propileno cíclico
 1 cc de una solución al 33 % de trietilendiamina en
 dipropilenglicol.

5 La mezcla requirió más de 6 minutos después de la adi-
 ción del catalizador para solidificar y no pudo ser sacada
 del molde al cabo de 10 minutos después de la adición del
 catalizador, ya que la pieza colada todavía era pegajosa al
 tacto.

EJEMPLO 3

10 Los componentes de este ejemplo son:

 21 g de dipropilenglicol

 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una
 funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente medio NCO
 de 133.

15 10 g de fosfito de tributilo

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

 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 12 se-
 gundos después de la adición del catalizador y la pieza co-
 lada se saca del molde 18 segundos más tarde. La pieza cola-
20 da rígida y densa tiene una densidad de 1,07 g/cc.

EJEMPLO 4

 Los componentes de este ejemplo son:

 21 g de dipropilenglicol

 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una
25 funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de
 133.

 30 g de fosfato de tricresilo

 1 cc de octoato estannoso.

 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 20 se-
30 gundos después de la adición del catalizador y se saca del



10 MAY 1975

409292

1 molde 20 segundos más tarde. La pieza colada rígida y sólida tiene una densidad de 1,13 g/cc.

EJEMPLO 5

Los componentes de este ejemplo son:

5 26 g de trietilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

10 20 g del éter tetramero cíclico de óxido de etileno,
1 cc del catalizador dilaurato de dibutilestafio.

La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 15 segundos después de la adición del catalizador y se saca del molde 15 segundos más tarde. La pieza colada rígida y densa tiene una densidad de 1,16 g/cc.

EJEMPLO 6

Los componentes de este ejemplo son:

20 26 g de trietilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

20 g de tall-oil destilado con las siguientes propiedades físicas:

25	Indice de acidez	190
	Indice de saponificación	193
	Acidos grasos, %	69
	Acidos resínicos, %	29
	Insaponificables, %	2
	Viscosidad Gardner-Holdt a 25°C	D
	Peso por galón a 25°C, libras	7,85
		(0,92 g/cc)

30 1 cc de octoato estannoso.

409292



MAY 1975

1 1 cc de octoato estannoso.

La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 15 segundos después de la adición del catalizador y se desmoldea a los 30 segundos de dicha adición. La pieza colada rígida
5 tiene una densidad de 1,06 g/cc y una dureza Shore D de 93.

EJEMPLO 9

Se prepara un prepolímero terminado en isocianato mezclando 4 moles de una mezcla 80/20 de 2,4-/2,6-di-isocianato de tolueno con 1 mol del producto de reacción de glicerina con óxido de propileno en una relación molar de 1:3 respectivamente. El producto resultante contiene el producto de reacción de aproximadamente 1 mol de di-isocianato de tolueno por grupo hidroxilo del producto de reacción glicerina-
10 óxido de propileno y 1 mol de di-isocianato de tolueno que no ha reaccionado. Por lo tanto, el producto tiene una funcionalidad media de 2,5 y un porcentaje de NCO libre de
15 21,7.

Los componentes de este ejemplo son:

- 14 g de dietilenglicol
- 20 50 g del prepolímero preparado en la forma descrita
- 30 g de una parafina clorada líquida conteniendo alrededor de 40 % de cloro
- 1 cc de octoato de plomo (24 % de Pb).

La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 20 segundos después de la adición del catalizador y se desmoldea a los 30 segundos de dicha adición. La pieza colada rígida
25 tiene una densidad de 1,14 g/cc y una dureza Shore D de 87.

EJEMPLO 10

Los componentes de este ejemplo son:

- 30 14 g de dietilenglicol

409292

- 22 -



1 50 g del prepolímero terminado en NCO preparado en el Ejemplo 9, mezclado con 25 g de triclorobenceno

1 cc del catalizador octoato de plomo.

5 La mezcla resultante solidifica súbitamente dentro de los 15 segundos después de la adición del catalizador y se desmoldea dentro de los 30 segundos después de dicha adición. La pieza colada sólida y translúcida tiene una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D superior a 90. Prueba comparativa empleando un poli-isocianato con una funcionalidad NCO inferior a 2,5.

10 Se prepara un prepolímero terminado en NCO por reacción de 8 moles de una mezcla 80/20 de 2,4/2,6-di-isocianato de tolueno con 1 mol del producto de reacción de glicerina con óxido de propileno en una relación molar de 1:3 respectivamente. El prepolímero resultante tiene una funcionalidad NCO media de 2,2 y un porcentaje de NCO de 32.

15 Se emplea el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, pero con los siguientes componentes:

33 g de dietilenglicol

20 45 g del prepolímero anterior con una funcionalidad de 2,2

30 g de la parafina clorada líquida del Ejemplo 9

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

25 Seis minutos después de la adición del catalizador, la mezcla era todavía un líquido viscoso espumoso.

EJEMPLO 11

Los componentes de este ejemplo son:

21 g de dipropilenglicol

30 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente medio NCO

409292

- 23 -



MAY 1975

1 de 133,

1,2 g de hexaclorobutadieno

1 cc de octoato estannoso.

5 La mezcla solidifica instantáneamente dentro de los 25 segundos después de la adición del catalizador y se desmoldea dentro de 50 segundos después de dicha adición. La pieza colada sólida tiene una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 95.

EJEMPLO 12

10 Los componentes de este ejemplo son:

21 g de dipropilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

30 g de ftalato de dioctilo

15 0,5 cc de octoato estannoso.

La mezcla resultante solidifica instantáneamente dentro de los 20 segundos y se desmoldea dentro de los 40 segundos después de la adición del catalizador. La pieza colada rígida tiene una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 94.

20

EJEMPLO 13

Los componentes de este ejemplo son:

30 g de tripropilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

25

30 g de abietato de metilo

1 cc de octoato estannoso.

La mezcla solidifica instantáneamente dentro de los 25 segundos y se desmoldea dentro de los 50 segundos después de la adición del catalizador. La pieza colada rígida tiene

30

409292



1 una densidad superior a 1g/cc y una dureza Shore D de 92.

EJEMPLO 14

Los componentes de este ejemplo son:

30 g de tripropilenglicol

5 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133.

30 g de adipato de dimetilo

1 cc de octoato estannoso.

10 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 25 segundos y se desmoldea dentro de los 45 segundos después de la adición del catalizador. La pieza colada rígida tiene una densidad superior a 1 g/cc.

EJEMPLO 15

15 Se prepara un prepolímero haciendo reaccionar 128 g del producto de reacción de pentaeritritol con óxido de propileno, en una relación molar de alrededor de 1:5 respectivamente, teniendo el producto un peso equivalente hidroxílico de 78, con 290 g de una mezcla 80/20 de los isómeros 2,4/2,6 de di-isocianato de tolueno, en presencia de 209 g de triclorobenceno como disolvente del prepolímero. El prepolímero resultante tiene una funcionalidad NCO media de 3 y un porcentaje de NCO libre de 13,4.

20 El prepolímero así preparado se emplea en la preparación de un poliuretano de solidificación rápida, utilizando los siguientes componentes:

25 53 g del prepolímero antes preparado, que en realidad son 35,3 g del prepolímero y 17,7 g de triclorobenceno

9 g de dietilenglicol

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

30 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 20 se-

409292

- 25 -



23 MAY. 1973

1 gundos después de la adición del catalizador y se desmoldea dentro de los 40 segundos después de dicha adición. La pieza colada rígida tiene una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 94.

5

EJEMPLO 16

En este ejemplo se utilizan los siguientes componentes:

75 g del producto de reacción de bisfenol A con óxido de etileno en una relación molar de aproximadamente 1:4 y con un porcentaje de OH de 7,97,

10

46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133,
20 g de ftalato de dioctilo
1 cc de octoato estannoso.

15

La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 30 segundos después de la adición del catalizador y se saca del molde dentro de los 60 segundos después de dicha adición. El producto opaco, rígido y de color tostado, tiene una densidad superior a 1 g/cc y una dureza Shore D de 93.

20

EJEMPLO 17

En este ejemplo se utilizan los siguientes componentes:

25

12 g de 1,3-butilenglicol
46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133,
30 g de ftalato de dioctilo
1 cc de octoato estannoso.

30

La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 20 segundos después de la adición del catalizador y se saca del molde dentro de los 60 segundos después de dicha adición.

409292

- 26 -



MAY 1975

1 La pieza colada rígida, opaca y de color tostado, tiene una densidad de 1,06 g/cc y una dureza Shore D de 88.

EJEMPLO 18

5 En este ejemplo se utilizan los siguientes componentes:

21 g de dipropilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno, con una funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133,

30 g de ftalato de dioctilo

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

10 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 105 segundos después de la adición del catalizador y se saca del molde dentro de los 3,5 minutos después de dicha adición. La pieza colada rígida tiene una densidad superior a 1 g/cc.

EJEMPLO 19

15 En este ejemplo se utiliza la siguiente formulación:

21 g de dipropilenglicol

46 g de polifenilisocianato de polimetileno

30 g de ftalato de dioctilo

20 1 cc de un carboxilato de manganeso conteniendo 12 % en peso de manganeso y 75 % en peso de materias no volátiles y con un color Gardner de 16 como máximo y una viscosidad Gardner-Holdt máxima a 77°F (25,0°C) de C.

25 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 60 segundos después de la adición del catalizador y se saca del molde dentro de los 120 segundos de dicha adición. La pieza colada rígida tiene una densidad superior a 1 g/cc.

EJEMPLO 20

30 En este ejemplo se utilizan los siguientes componentes:

409292



1975

- 1 42 g de dipropilenglicol
- 92 g de polifenilisocianato de polimetileno con una
funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133,
- 60 g de ftalato de dioctilo
- 5 1 cc de octoato estannoso.

La mezcla solidifica instantáneamente dentro de los 20 segundos después de la adición del catalizador y se saca del molde dentro de los 40 segundos después de dicha adición. La pieza colada opaca y rígida tiene una densidad superior a 1 g/cc, una dureza Shore D de 94, una resistencia a la tracción de 9077 psi (635,5 kg/cm²) y un alargamiento del 13 %.

EJEMPLO 21

15 Se prepara un prepolímero conteniendo NCO a partir de 80 g de bisfenol A (p,p'-isopropilidendifenol) en polvo, disueltos en 80 g de fosfato de trietilo.

En este ejemplo se utilizan los siguientes componentes:

- 20 80 g de la mezcla de bisfenol A-fosfato de trietilo, es decir 40 g de bisfenol A y 40 g de fosfato de trietilo,
- 46 g de polifenilisocianato de polimetileno con una
funcionalidad media de 2,6 y un peso equivalente NCO de 133,
- 1 cc de octoato estannoso.

25 La mezcla solidifica súbitamente dentro de los 50 segundos después de la adición del catalizador y se saca de la bandeja de tereftalato de polietileno a los 90 segundos de la adición del catalizador. La pieza colada rígida, de color ambarino oscuro, tiene una densidad superior a 1 g/cc y cuando se coloca en la llama de un mechero Bunsen y posteriormente se retira, se encuentra que presenta caracterís-

30



1 ticas de auto-extinción y parece presentar una excelente for-
mación de masa carbonizada.

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

5

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para
la preparación de resinas de uretano sólidas y de rápida so-
lidificación, caracterizadas por hacer reaccionar (A) un po-
liol que tiene dos grupos hidroxilo por molécula y un peso
10 equivalente hidroxílico inferior a 250 con (B) un poliisocia-
nato que tiene una funcionalidad de isocianato de por lo me-
nos 2,5 en presencia de (C) un compuesto modificador líquido
con un punto de ebullición de por lo menos 150°C y (D) un ca-
talizador organometálico para facilitar la formación de ure-
tano; y caracterizadas además porque los componentes (A) y
15 (B) proporcionan una relación de isocianato a hidroxilo de
0,3 a 1,5; porque el componente (C) es un hidrocarburo aromá-
tico, un carbonato orgánico alicíclico o cíclico, un hidro-
carburo alifático halogenado, un hidrocarburo alifático ha-
20 lógeno hidroxilado, un poliéter cíclico, un ácido graso, un
éster orgánico, un fosfato orgánico, o un fosfito orgánico;
porque el componente (C) se emplea en una cantidad tal que
la temperatura del calor exotérmico de la mezcla de reacción
no sobrepase la temperatura de descomposición (deformación)
25 de la resina de uretano; y porque el componente (D) se emplea
en una proporción de 0,2 a 10 partes por 100 partes de la to-
talidad de los componentes (A), (B) y (C).

30

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque el componente (C) es un hidrocarburo aromático,
un carbonato orgánico alicíclico o cíclico, un poliéter cí-



409292

- 29 -



1973

1 clico, un ácido graso, un éster orgánico, un fosfato orgánico, o un fosfito orgánico y porque el componente (C) comprende del 20 al 40 % de la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C).

5 3. Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el componente (C) es cloronaftaleno, carbonato de propileno, un tetrámero cíclico de óxido de etileno, fosfato de tributilo, fosfato de tricresilo, tall-oil, ftalato de dioctilo, abietato de metilo, o adipato de dimetilo.

10 4. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente (C) es un hidrocarburo alifático halogenado que comprende del 0,2 al 50 % de la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C).

15 5. Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque el hidrocarburo alifático halogenado comprende del 2 al 20 % de la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C).

20 6. Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el hidrocarburo alifático halogenado es hexaclorobuteno.

25 7. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente (C) es un hidrocarburo alifático hidroxilado que comprende del 0,2 al 10 % de la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C).

8. Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque el hidrocarburo halogenado hidroxilado comprende del 1 al 5 % de la suma de los pesos de los componentes (A), (B) y (C).

30 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:



23 MAY 1972

409292

1 MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARA-
CION DE RESINAS DE URETANO SOLIDAS Y DE RAPIDA SOLIDIFICA-
CION.

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

Madrid, 4 de Diciembre 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30

