

410992



Int. Cl.: C08G

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España se solicita a favor del SR. DON --
HEINZ SULLHOFER, de nacionalidad alemana, residente en DUSSELDORF --
(REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA) Niederrneinstrasse, 158, por: "PRO
CEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MATERIAS SINTETICAS QUE LLEVAN --
GRUPOS DE URETANO ".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la fabri-
cación de materias sintéticas, en especial materias sintéticas espu-
mosas que llevan grupos de uretano, sobre la base de compuestos de-
polihidroxil, de polisocianatos y eventualmente de materias auxilia-
res con aplicación de exipientes no reactivos con respecto a grupos
5 de isocianato.-

Es conocido fabricar plásticos de poliuretano con aplica-
ción de exipientes como grafito, arena, serrin, arcilla expandible-
o similares. Estos aditivos tienen sin embargo un estado de agrega-
ción sólido y deben ser añadidos en forma heterogénica a los siste-
mas iniciales líquidos de poliuretano, lo que trae consigo dificul-
tades en la elaboración.-
10

Además se han fabricado ya plásticos de poliuretano con -
aplicación de exipientes líquidos a temperatura ambiente, como acei-
te de ricino o talol. Estos aditivos presentan sin embargo con res-
pecto a los isocianatos, grupos de hidroxil reactivos, de lo que re-
sulta un consumo de isocianato indeseablemente mayor. Por lo demás-
15

410992

410992

26



20 el empleo de los citados exipientes conduce a menudo a plásticos de poliuretano, cuyas propiedades mecánicas son poco satisfactorias, - por no hablar de insuficientes.-

25 La invención tiene por objeto crear un procedimiento para la fabricación de plásticos, en especial plásticos espumosos, que - llevan grupos de uretano y en los que no se emplea un exipiente reac- tivo con respecto a grupos de isocianato que influye negativamente- en las propiedades mecánicas de los plásticos de poliuretano resul- tantes.-

30 Dicho problema es resuelto según la invención de tal mane- ra que se emplean como exipientes no reactivos con respecto a gru- pos de isocianato unos hidrocarburos altamente halogenados de eleva- da molecularidad disueltos en halogenoalcanos de bajo punto de ebu- llición o en destilados de petróleo de alto punto de ebullición y - constituido en su mayoría por compuestos aromáticos, o estos mismos destilados de petróleo o soluciones de otras resinas en dichos des- tilados de petróleo.-

35 Ventajosamente se emplean como hidrocarburos altamente ha- logenados de elevada molecularidad aquellos con un contenido de ha- logeno de más de 60%. Como halogenoalcanos de bajo punto de ebulli- ción se emplean preferentemente tales del tipo de triclórofluormeta- no.-

40 Convenientemente se emplean como destilados de petróleo - tales como una gran parte componente de materias aromáticas y agua- de menos del 1%, preferentemente destilados de petróleo con una por- ción de sustancias aromáticas de más del 90% y agua de menos de 1%.

45 Como resinas se emplean compuestos de polieter-, poliester -poliamida, y -polivinilo o de poliacril, así como plásticos de fe- nol formaldehído, ureaformaldehído y de melamina. En la realización práctica los exipientes son empleados en porciones de 10 hasta 90%- en peso, preferentemente empero de 50 hasta 70% en peso, proceden- tes de la componente de poliál.-

50 Por plásticos que presentan grupos de uretano deben enten- derse en primer lugar sustancias hechas esponjosas en las que se re- gulan mediante las cantidades de fermento empleadas en cada caso --

410992



- 3 -

los ajustes de plásticos esponjosos blandos a través de plásticos-
esponjosos semi-duros hasta plásticos esponjosos duros, pero con -
55 la posibilidad del paso, continuo desde las materias hechas esponjo
sas hasta las compactas. Naturalmente los exipientes empleados pa-
ra el procedimiento de la invención se adaptan además para el empleo
en masas de poliuretano que son utilizadas como pegamentos o obtu-
60 rantes, ya que deben entenderse los exipientes en sentido de una -
economización del material.-

Por los hidrocarburos altamente halogenados no deben en-
tenderse las parafinas colradas, difenilos o fenoles líquidos a --
temperatura de ambiente, ya conocido como adiciones antinflamables
65 y que actúan de una manera no deseada de plastificantes exteriores
sino los homólogos de mayor molecularidad con un contenido de haló
geno de al menos 60 por cientos en peso. Estos productos tienen a-
temperatura ambiente un estado viscoso y no pueden ser elaborados-
en sistemas iniciales de poliuretano. Sin embargo se ha demostrado
70 que estas resinas viscosas pueden ser diluidas a mayores temperatu
ras y a presión y con ayuda de halogenoalcanos de bajo punto de ebu
llición ya corriente como fermento en la fabricación de materiales
esponjosos de poliuretano de tal manera que pueden ser bien elabora
dos. De esta manera se consigue dos cosas:

- 75 1º Se puede emplear como exipientes hidrocarburos de elevada mole
cularidad altamente halogenados;
- 2º Los halogenoalcanos de bajo punto de ebullición, conocidos como
fermentos en la fabricación de materias esponjosas de poliuretano-
están ligados en la mezcla con los hidrocarburos altamente haloge-
80 nados físicamente de una manera tan sólida que los mismos pueden -
ser añadidos a los sistemas iniciales de materia esponjosa de poliur
retano con menos pérdida por vaporización que sea posible en la --
adición directa sin hidrocarburos halógenos.-

Los hidrocarburos de mayor molecularidad altamente haloge
85 nados que se han tomado aquí en consideración sin embargo pueden -
ser diluidos además a mayores temperaturas sin presión mediante des
tilados de petróleo de alto punto de ebullición y constituidos en-

10-2-73

- 4 - 410992



mayor parte por compuestos aromáticos de tal manera, que resultan -
listos para la elaboración. Puesto que estos destilados de petróleo
90 son productos de menor valor en comparación con los productos ini-
ciales de poliuretano que además, inesperadamente, no perjudican a
las propiedades mecánicas de los plásticos de poliuretano resultan-
tes, sino que por la absorción del calor liberado en la reacción -
exoterna de la poliadición conducen a materias primas de tensiones
95 térmicas más reducidas, se adapta precisamente este sistema de exi-
piente especialmente para la fabricación de plásticos de poliureta-
no.-

Sorprendentemente se ha demostrado que estos destilados-
de petróleo con un punto de inflamación de más de 600°C, una por--
100 ción de compuestos aromáticos de más de 90 por ciento en peso y --
agua de menos de 1 por ciento en peso, tal como están en el comer-
cio bajo el nombre de "Feed Stock Oil" o "Carbon Black Oil" de las
firmas Gulf o Esso respectivamente, son para diferentes resinas na-
turales y sintéticas buenos disolventes, pudiendo introducirse de-
105 éste modo resina, como por ejemplo, resinas de poliéster o resina-
de poliamida como exipiente espesante en plásticos de poliuretano-
Estas resinas pueden ser restos o, desechos que quedan en su elabo-
ración o residuos que quedan después de su uso, por ejemplo como -
material de embalaje, que de esta manera ya no gravan sobre el am-
110 biente. Ante todo sin embargo ha sorprendido que estos propios des-
tilados de petróleo pueden ser empleados como exipientes sin reduc-
ción de las propiedades mecánicas de las masas de poliuretano.-

Así por ejemplo es posible fabricar las materias esponjo-
sas de poliuretano con un contenido de 10 hasta 60, preferentemente
115 de 40 hasta 50 por ciento en peso de dichos destilados de petróleo
que incluso en caso de un peso de menos de 45 Kilos/m³ presentan -
una buenas estabilidad dimensional, en especial a temperaturas de-
más de 150°C, y aquellos que oscialn a un peso que es más de 600 -
Kilos/m³ dan por resultado aún materias primas libres de tensión y
120 de buena propiedad mecánica. Se entiende de por sí que por la intro-
ducción de los destilados de petróleo como exipiente se aumenta de-
la manera deseada la hidrofobia de los plásticos, de poliuretano,-

410992



- 5 -

125 por ejemplo, en masas de obturación, y la viscosidad, por ejemplo -
en pegamentos. Para la fabricación de los plásticos de poliuretano
pueden emplearse los conocidos poliols de éster o éter, portado--
res de al menos dos grupos hidroxilos, pudiendo aplicarse debido -
al empleo de exipientes económicos poliols de alta calidad, como-
el producto de adición de propilenóxido procedente de etilendiami
na.-

130 Los poliols pueden ser reaccionados mediante los igual-
mente conocidos isocianatos alifáticos o aromáticos polivalentes -
de la manera corriente y eventualmente con adición de otras sustan
cias auxiliares, como aceleradores estabilizadores o fermentos, de
acuerdo con el procedimiento prepolimero o el tal llamado procedi-
135 miento "one shot", resultando, debido a la aplicación de exipientes
no reactivos con respecto a los isocianatos, una economía en isocia
natos.-

Ejemplo 1º material esponjoso duro.

1º Preparación

140 700 gr de una mezcla, constituida por:
65 partes en peso de clorhidrocarburo
(contenido de cloro, 70 por ciento en peso)
35 partes en peso de triclorofluormetano
300 gr de N,N,N',N',-tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina
145 30 gr de dietanolamina
2 gr de N-metil-N-dimetilaminoetilpiperacina
5 gr de polisiloxanopolialquilenoglicoleter
10 gr de agua
800 gr de 4,4' -difenilmetanodiisocianato tecnico.

150 2º Propiedades

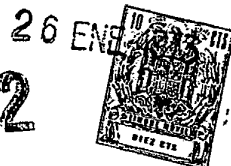
Peso cúbico (g/l) 30
Resistencia a la presión (kp/cm²) 1,9
% de cambio en volumen medido en
cubitos con 5 cm de longitud de canto

155 a 0ºC 7 días 0
80ºC 1 día 0

16-2-76

- 6 -

410992



100°C 1 día 0
130°C 1 día -2

Ejemplo 2º material esponjoso duro

160 1º Preparación

700 gr de una mezcla, constituida por:

60 partes en peso de clornidrocarburo
(constituido de cloro, 70 por ciento en peso)
40 partes en peso de destilado de petróleo

165 300 gr N,N,N',N', - tetrakis-(2-hidroxiopropil)-etilenodiamina
350 gr triclorofluormetano
30 gr dietanolamina
4 gr N-metil-N-dimetilaminaetilpiperacina
8 gr polisiloxanopolialquilenoglicoleter
170 10 gr agua
800 gr 4,4' difenilmetanodiisocianato tecnico.

2º Propiedades

Peso cúbico (g/l) 32
resistencia a la presión (kp/cm²) 1,8

175 % de cambio de volumen, medido en
cubitos de 5 cm de longitud de canto

a 0°C 7 días 0
80°C 1 día 0
100°C 1 día 0
180 150°C 1 día -3

Ejemplo 3º material esponjoso duro

1º Preparación

600 gr de destilado de petróleo
400 gr de N,N,N',N',-tetrakis -(2-hidroxiopropil)-etilenodiamina
185 350 gr de triclorofluormetano
20 gr de dietanolamina
1 gr de N-metil-N-dimetilaminoetilpiperacina
5 gr de polisiloxanopolietilenoglicoleter
10 gr de agua

410992 26



- 7 -

190 1000 gr de 4,4' difenilmetanodiisocianato tecnico

2º Propiedades

Peso cúbico (g/l) 34
resistencia a la presión (kp/cm²) 1,8
% de cambio en volumen medido en

195 cubitos de 5 cm de longitud de canto

a 0ºC 7 días 0
80ºC 1 día 0
120ºC 1 día 0
150ºC 1 día -3

200 Ejemplo 4º material esponjoso duro

1º Preparación

500 gr de una mezcla, constituida por:

10 partes en peso de una resina de poliamida
90 partes en peso de un destilado de petróleo

205 500 gr de un producto de adición propilenoxidico sobre pentaeritritol del índice hidroxilo 560

350 gr de triclorfluormetano

30 gr de dietanolamina;

2 gr de N-metil-N-dimetilaminoetilpiperacina

210 2 gr de dibutilestano dilaurato

8 gr de polisiloxanopolialquilenoglicoléter

10 gr de agua

950 gr 4,4' difenilmetanodiisocianato tecnico.

2º Propiedades

215 Peso cúbico (g/l) 32
resistencia a la presión (kp/cm²) 2,0
% de cambio en volumen, medido en
cubitos de 5 cm de longitud de canto

a 0ºC 7 días 0

220 80ºC 1 día 0

100ºC 1 día 0

120ºC 1 día 0

Ejemplo 5º material esponjoso semi-duro

410992 2



1973

1º Preparación

- 225 500 gr de destilado de petróleo
- 200 gr de N,N,N',N',-tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilenodiamina
- 300 gr de un diol de éteres poliglicólicos con un índice hidroxil de 160
- 20 gr de polisiloxanopolialquilenoglicoleter
- 230 5 gr de tetrametilbutanodiamina
- 0,5 gr de dioctoato de estaño
- 30 gr de agua
- 150 gr de triclorofluormetano
- 1150 gr 4,4' difenilmetanodiisocianato tecnico.

235 2º Propiedades

peso cúbico (g/l)	38
resistencia a la tracción (kp/cm ²)	1,9
alargamiento a la rotura (%)	70
resistencia al aplastamiento (40%)	650
240 elasticidad a los choques (%)	35
resto de deformación por presión	
despues de 22 horas a 70°C (%)	80

Ejemplo 6º material esponjoso duro (espuma estructura)

1º Preparación

- 245 400 gr de N,N,N',N', -tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilenodiamina
- 1000 gr de destilado de petróleo
- 120 gr de triclorofluormetano
- 5 gr de agua
- 10 gr de polisiloxanopolialquilenoglicoleter
- 250 800 gr de 4,4' difenilmetanodiisocianato tecnico

2º Propiedades conforme el peso cúbico (densidad en bruto)

Ejemplo 7º elastómero

1º Preparación

Una mezcla constituida por:

- 255 925 gr de un diol de poliester del número hidroxil 56 y
- 300 gr de destilado de petróleo son mezclados a 20 torr y 100°C



removiéndolo, con
262 gr de 4,4' difenilmetanodiisocianato y
45 gr de butandiol-1,4 desgasificados, vertidos y dejados para -
260 endurecerse dentro de 24 horas a 120°C

El material tiene las siguientes propiedades:

2º Propiedades

	Dureza Shore A	64
	resistencia al desgarro	280 kp/cm ²
265	alargamiento a la rotura	780%
	elasticidad alrebote	42%
	resto de deformación a presión	17%

Ejemplo 8º pasta obturante

1º Preparación

270 500 gr de un polioli de polieter del número hidroxil 500
300 gr de un diol de polieter del número hidroxil 60
1200 gr de una mezcla, constituida por:
60 partes en peso de clorhidrocarburo (contenido de clo--
ro: 70 por ciento en peso)
275 40 partes en peso de destilado de petróleo
1000 gr de perbunán C
30 gr de dibutilestaño dilaurato
780 gr de 4,4' difenilmetanodiisocianato tecnico

2º Propiedades

280 Esta mezcla vertida entre piezas de mamposteria y chapa de zinc-
o mamposteria, normigon y chapa de hierro da por resultado una masa
bien adherente y permanentemente elástica.-

Ejemplo 9º Pegamento

1º Preparación

285 380 gr de un poliester sobre la base de ácido adípico, hexantriol
y butilenoglicol con un índice hidroxil de 60 son mezcla-
dos con
730 gr de una solución de 75% de un abducto de 3 mol de toluileno
diisocianato sobre 1 mol de trimetilolpropano en acetato -
290 de estilo y
100 gr de destilado de petróleo con 10 gr de aerosil

410992



2º Propiedades

Este pegamento se adapta excelentemente para el pegado de madera sobre madera o respectivamente metal y metal sobre metal.-

295 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la -- presente invención se hace constar que en la misma, podrán ser variables los materiales, dimensiones y en general aquellos otros de talles accesorios y secundarios que no alteren, cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.-

300 Los términos en que queda redactada ésta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito debiendose interpretar en - un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

305 Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que llevan grupos de uretano, en especial plásticos hechos esponjosos que llevan grupos de uretano, sobre la base de compuestos de polihidroxil, poliisocianatos y eventualmente sustancias auxiliares, con aplicación de exipientes no reactivos con respecto a grupos de isocianato, caract. porque se aplican como exipientes no reactivos con respecto a los grupos de isocianato, hidrocarburos de elevada molecularidad altamente halogenados, disueltos en halogenoalcanos de bajo punto de ebullición, o destilados de petróleo de elevado punto de ebullición, constituidos en gran mayor parte por compuestos aromáticos, o estos mismos destilados de petróleo, o soluciones de otras resinas en dichos destilados de petróleo.-

2ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que llevan grupos de uretano, seg. reiv. 1ª caract. porque se emplean como hidrocarburos de elevada molecularidad altamente halogenados aquellos con un contenido de halógeno que es mayor del 60%.-

3ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que llevan grupos de uretano, seg. reiv. 1ª o 2ª caract. porque se emplean como halogenoalcanos de bajo punto de ebullición aquellos del



- 11 - 410992



- 325 tipo de triclorfluormetano
- 4ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que llevan grupos de uretano, seg. reiv. 1ª caract. porque se utilizan como destilados de petróleo aquellos con una elevada porción de -- sustancias aromáticas y con agua de menos del 1%.-
- 330 5ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que llevan grupos de uretano, seg. reiv. 1ª y 4ª caract. porque se utilizan como destilados de petróleo aquellos con una porción de sustancias aromáticas que es mayor del 90% y agua que es menor del 1%.
- 6ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que
- 335 llevan grupos de uretano; según reiv. 1ª, 4ª y 5ª caract. porque se utilizan como resinas compuestos de polieter,-poliester poliamida y polivinilo o respectivamente de poliacril, así como plástico de fenolformaldenido, ureaformaldenido y de melamina.-
- 7ª.- Procedimiento para la fabricación de materias sintéticas que
- 340 llevan grupos de uretano;-según reiv. 1ª hasta 6ª caract. porque -- los exipientes son empleados en porciones de 10 hasta 90 por ciento en peso, preferentemente empero de 50 hasta 70 por ciento en peso, de la componente de poliol.-
- 8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MATERIAS SINTETICAS QUE LLEVAN GRUPOS DE URETANO".-

Consta la presente memoria descriptiva de once hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid,

26 ENE 1973

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

Emilio García Ariza