

411358



F.E. 23-9-75

Int. Cl.: 08G // B62D

411358

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LAPORTE INDUSTRIES LIMITED.

RESIDENCIA: Hanover House, 14 Hanover Square,

LONDON, W.1. Inglaterra.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE UN POLIURETANO RIGIDO".

Prioridad: Patente	británicas	n.	05782/72	del.	8-2-72
	"		05783/72	"	8-2-72
	"		11514/72	"	11-3-72; y
	"		11515/72	"	11-3-72.

411358



1 Esta invención se refiere a polímeros y en especial
a un procedimiento para la preparación de poliuretano rígi-
do.

5 Los poliuretanos rígidos, ya estén espumados o no
espumados, que presentan propiedades de altas temperaturas
de deformación térmica, buena resistencia al impacto y buen
módulo de flexión, son de importancia considerable para uso,
por ejemplo, en carrocerías de automóviles. Hasta ahora se
ha encontrado difícil en general la producción de los poli-
10 uretanos con propiedades suficientemente buenas para estos
fines.

Un objeto de esta invención es proporcionar un pro-
cedimiento nuevo o mejorado para la producción de poliureta-
nos rígidos.

15 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la producción de un poliuretano rígido, que
consiste en:

a) hacer reaccionar una lactona, que se definirá más
adelante, con un compuesto polifuncional conteniendo tres o
20 más átomos de hidrógeno activo para producir un aducto lí-
quido de bajo peso molecular y

b) hacer reaccionar el aducto con un poli-isocianato.

25 Cuando se desea producir una espuma de poliuretano
rígida es necesario introducir un agente espumante en la
reacción entre el aducto y el poli-isocianato. El agente es-
pumante puede ser cualquiera de los conocidos en la técnica
y especialmente agua, un hidrocarburo halogenado o un halo-
carburo tal como clorofluorcarburo. Un clorofluorcarburo es-
pecialmente preferido es el triclorofluormetano.

30 El peso molecular del aducto es controlado, por lo

411358



1 menos en parte, por la relación de lactona a compuesto poli-
funcional. Una baja proporción de lactona a compuestos poli-
funcionales suele producir un aducto de bajo peso molecular.
Ventajosamente, el aducto tiene un peso medio inferior a
5 750. En el caso de un aducto de lactona que no ha de ser es-
pumado, el peso molecular medio del aducto está comprendido
preferiblemente entre 200 y 600, con objeto de obtener com-
binaciones especialmente interesantes de resistencia al im-
pacto y temperaturas de deformación térmica.

10 Cuando se desea producir un poliuretano espumado a
partir del aducto de lactona, entonces preferiblemente el
peso molecular medio es inferior a 500 y en especial está
comprendido entre 250 y 400. En ciertas circunstancias pue-
de ser ventajoso introducir un epóxido en la reacción entre
15 la lactona y el compuesto polifuncional y formar un aducto
de lactona-epóxido; en estas circunstancias, los pesos mo-
leculares medios preferidos para los sistemas no espumados
y espumados están comprendidos entre 200 y 450. En todos
los casos, el peso molecular medio óptimo del aducto depen-
de del compuesto polifuncional o iniciador utilizado.

20 Los aductos son líquidos y para favorecer la forma-
ción de un aducto líquido puede emplearse una mezcla de lac-
tona o una mezcla de compuestos polifuncionales. Cuando se
utiliza un epóxido, puede utilizarse una mezcla de epóxidos
para favorecer la formación del aducto líquido.

25 La viscosidad de los aductos líquidos es ventajosa-
mente inferior a 600 cps a 25°C y, en el caso de poliureta-
nos espumados formados a partir de aductos de lactona, es
preferiblemente inferior a 2500 cps a 25°C. La baja visco-
sidad es conveniente para obtener un mezclado rápido y ade-
30

411358



1

cuado del aducto con el poli-isocianato, lo que es importante en la obtención de un buen producto.

5

El anillo de lactona y posiblemente el anillo epóxido cuando se utiliza un epóxido, es abierto por los átomos de hidrógeno activos del compuesto polifuncional de tal manera que se forma una cadena terminada en grupos hidroxilo unida al compuesto polifuncional, en la forma habitual. Esta cadena terminada en hidroxilo compete con los grupos hidroxilo o con otras cadenas terminadas en hidroxilo en la reacción con nuevas moléculas de lactona, de la misma forma.

10

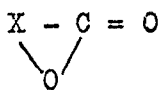
Además del compuesto polifuncional que contiene 3 ó más átomos de hidrógeno activos, también pueden encontrarse presentes los compuestos polifuncionales que contienen 2 átomos de hidrógeno activo, como dioles. Los dioles especialmente adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, etano-1,2-diol, propilenglicol, butano-1,4-diol y hexanodiol. La presencia de dioles contribuye a reducir la viscosidad de los aductos. La cantidad de compuesto polifuncional con dos átomos activos que puede ser utilizada aumenta a medida que aumenta el número medio de átomos de hidrógeno activo en los otros compuestos polifuncionales presentes. La lactona puede reaccionar con los iniciadores en dos o más fases, así como también en una sola fase, y solamente es necesario que el iniciador polifuncional que contiene tres o más átomos de hidrógeno activo esté presente en una de las fases del proceso.

15

20

25

El término "lactona" en el sentido utilizado aquí se define como uno o más compuestos de fórmula:



30

411358

6



1 donde X es un grupo $-(CR_2)_n-$, donde n es un número entero
de 4 a 7 y cada uno de los 8 a 14 grupos R es cualquier gru-
po seleccionado entre hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo,
isopropilo, cloro y bromo, con la condición de que el núme-
5 ro total de átomos de carbono en el grupo $-(CR_2)_n-$ no pase
de 12 y también con la condición de que el grupo $-(CR_2)_n-$
no contenga más de dos átomos de halógeno. Convenientemente
n es 5 y entonces la lactona es una epsilon-caprolactona.
Otras epsilon-caprolactonas preferidas son la metil-epsilón-
10 caprolactona, una mezcla de metil-epsilón-caprolactonas iso-
méricas o una mezcla de metil-epsilón-caprolactonas isomé-
ricas con epsilon-caprolactona.

El compuesto polifuncional puede ser un compuesto
único o puede ser una mezcla de varios. Los átomos de hidró-
15 geno activo pueden ser átomos de hidrógeno unidos a oxígeno,
azufre o nitrógeno. Preferiblemente, los átomos de hidróge-
no activos están unidos a oxígeno o nitrógeno en un compues-
to orgánico. El o los compuestos polifuncionales son pre-
feriblemente alcoholes, aminoalcoholes o aminas. Son ejem-
20 plos de compuestos polifuncionales adecuados el glicerol,
trimetilolpropano, trimetiloletano, trietanolamina, dieta-
nolamina, dietilentriamina, pentaeritritol, sacarosa y di-
pentaeritritol.

Por "epóxido" entendemos los compuestos con un ani-
25 llo de oxirano o de oxetano o mezclas de estos compuestos.

Las clases adecuadas de compuestos son los oxiranos
y oxetanos sustituidos con un grupo alquilo o arilo, en
especial grupos alquilo o arilo sustituidos con cloro o con
alcoxi o ariloxi.

30 También son adecuados los oxiranos y oxetanos sus-

411358

6



1 tituídos con grupos alquilo o arilo que a su vez están sus-
tituídos con grupos éster, siendo grupos alcoxi- o ariloxi-
carbonilo o alquil- o aril-carboniloxi. Pueden utilizarse
5 oxiranos y oxetanos sustituídos con grupos que a su vez
están sustituídos con átomos de hidrógeno activo unidos a
átomos de nitrógeno, azufre u oxígeno. Los productos obte-
nidos a partir de ellos, sin embargo, serán ramificados ya
que el átomo de hidrógeno activo reacciona como iniciador
de cadenas.

10 Los epóxidos adecuados son 1,2-epoxietano, 1,2-epoxi-
propano, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano,
1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxieicosano, 3,4-epoxioctano,
éteres glicidílicos, por ejemplo éter alilglicidílico, éter
15 octilglicidílico, éter butilglicidílico, éter isoctilgli-
cidílico, éter fenilglicidílico, éter cresilglicidílico,
ésteres glicidílicos, por ejemplo metacrilato de glicidilo
y ésteres glicidílicos de ácidos grasos como laurato de gli-
cidilo, decanoato de glicidilo, y palmitato de glicidilo,
20 glicidol, monóxido de dipenteno, monóxido de pineno, monó-
xido de limoneno, ésteres grasos epoxidados, por ejemplo
epoxiestearato de octilo, óxido de estireno, epóxido de ci-
clohexano, epíclorhidrina, oxetano y 2,3-di(clorometil)oxe-
tano.

25 Los epóxidos preferidos son el 1,2-epoxietano y el
1,2-epoxipropano.

30 Si se desea, los diepóxidos pueden ser utilizados
en mezcla con un monoepóxido. Sin embargo, si se utiliza una
proporción demasiado grande de diepóxido, el copolímero pro-
ducido no será lineal sino reticulado. Los diepóxidos ade-
cuados son el éter diglicidílico y los éteres diglicidíli-

411358



1 cos de dioles, por ejemplo éter diglicídico de etilenglicol y éter diglicídico de resorcinol, 1:2, 3:4-diepoxibutano y diepóxido de limoneno.

5 Preferiblemente, la relación de lactona o de lactona más epóxido a compuesto polifuncional en el aducto es tal que el número de átomos de hidrógeno activo por molécula de lactona o lactona más epóxido es alrededor de 0,5 a 3.

La reacción de formación del aducto se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador.

10 Cuando no está implicado un epóxido, el catalizador puede ser, por ejemplo, un compuesto de organoestaño, un compuesto de organotitanio o un ácido orgánico fuerte, preferiblemente catalizadores de alquilestaño y catalizadores de alquiltitanato y los catalizadores especialmente preferidos son el dilaurato de dibutilestaño y el titanato de tetrabutilo. Sin embargo, si en la reacción está implicado
15 un epóxido, entonces el catalizador es preferiblemente un ácido de Lewis y se encuentra presente de preferencia junto con el compuesto polifuncional antes de la adición de la
20 lactona y el epóxido. Los ácidos de Lewis preferidos como catalizadores son el trifluoruro de boro, especialmente en forma de complejo con un compuesto orgánico como éter dietílico, el cloruro estánnico y el cloruro de aluminio. También son adecuados otros muchos cloruros, por ejemplo los
25 de berilio, cinc, cadmio, zirconio, antimonio, bismuto y hierro. También se ha encontrado que algunas veces es ventajoso utilizar como catalizador ácido de Lewis el trifluoruro de boro en combinación con un ácido protónico. El ácido protónico es preferiblemente un ácido orgánico, en especial un
30 ácido orgánico fuerte, por ejemplo el ácido p-toluensulfónico.



411358

1

co.

5

10

15

20

25

30

La reacción de formación de aductos se lleva a cabo normalmente a una temperatura comprendida entre 20° y 220°C. Cuando no está presente el epóxido, se hace reaccionar preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 120° y 200°C, pero cuando hay un epóxido la temperatura es ventajosamente inferior a 100°C y preferiblemente está comprendida entre 60° y 90°C. La reacción se prosigue preferiblemente hasta que ha reaccionado prácticamente la totalidad de la lactona y se lleva a cabo de preferencia en atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno. Si se utiliza un epóxido, la lactona y el epóxido se agregan preferiblemente como mezcla a una velocidad suficientemente baja para garantizar que el reactivo menos activo no se acumula en exceso durante la reacción y que el aducto no está constituido por un copolímero de bloque. El reactivo menos activo es normalmente la lactona. El porcentaje en peso de epóxido utilizado es generalmente de 5 a 60 % y preferiblemente de 10 a 40 % del total.

Si el aducto no está siendo utilizado para formar un poliuretano espumado, es ventajoso liberarlo del agua antes de que reaccione con el poli-isocianato, ya que de otra forma pueden formarse en el poliuretano producido burbujas indeseables de vapor de agua o dióxido de carbono. El aducto puede ser deshidratado por medios adecuados como agitación a vacío y calefacción durante media hora aproximadamente. Sin embargo, en general se ha encontrado que los aductos de esta invención, que son menos polares que los aductos de óxido de polipropileno y otros, son menos higroscópicos y esto es una ventaja de esta invención, ya que los aductos pueden ser utilizados sin deshidratación.



411358

1 El poli-isocianato es preferiblemente un poli-isocia-
nato líquido y de preferencia no volátil, ya que los poli-
isocianatos volátiles con frecuencia constituyen un riesgo
5 para la salud. El poli-isocianato es preferiblemente un di-
isocianato. Un poli-isocianato especialmente adecuado es el
4,4'-di-isocianato de difenilmetano, especialmente di-iso-
cianato de difenilmetano crudo, como el vendido bajo el nom-
bre comercial de Suprasec DN por Imperial Chemical Indus-
tries, pero pueden utilizarse otros poli-isocianatos como
10 los tolilen-di-isocianatos, especialmente tolilen-di-isocia-
natos dimerizados, di-isocianatos de dicitclohexilmetano y
hexamtilen-di-isocianato.

La reacción entre el aducto, el poli-isocianato y el
agente espumante, si se utiliza, se lleva a cabo ventajosa-
15 mente utilizando la conocida técnica en una sola fase, es
decir, un prepolímero que ventajosamente no es un interme-
dio. La reacción de espumado se lleva a cabo preferiblemen-
te con un agente de control de la espuma, siendo adecuados
muchos de los conocidos en la técnica, por ejemplo Silicose
20 L5302, vendida por la Union Carbide o Silicocell 382 vendi-
da por I.C.I.

También puede incluirse un isocianurato para actuar
como agente retardante de la combustión.

También es deseable incluir un catalizador en la
mezcla de reacción. Los catalizadores adecuados son compues-
25 tos de organoestaño y aminas terciarias. Los catalizadores
preferidos son 1,2-diazobiciclo-(2,2,2)-octano, trietilami-
na, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametiletildia-
mina, tetrametilbutan-1,3-diamina, dimetilciclohexilamina
y dilaurato de dibutilestaño.
30

-411358-6



1 El aducto se mezcla normalmente con el agente espumante, si se utiliza, el agente de control de la espuma, si se utiliza y el catalizador, si se utiliza, antes de mezclarlo con el poli-isocianato, porque con frecuencia la reacción con el poli-isocianato es rápida. La mezcla es normalmente rápida y de preferencia se utiliza un agitador de gran velocidad. Para producir un poliuretano no espumado, la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de formación del poliuretano puede ser una temperatura elevada, por ejemplo de 140°C o una temperatura ambiente, seguido de una fase de post-curado calentando a unos 100°C durante 1 hora aproximadamente. Esta fase de post-curado no es necesaria si la reacción se lleva a cabo a 140°C. El tiempo durante el cual un poliuretano se mantiene a una temperatura de curado elevada puede ser crítico en la determinación de la combinación óptima de las temperaturas de deformación térmica y de las resistencias al impacto. Para producir un poliuretano espumado, la mezcla se combina normalmente a la temperatura ambiente y se inyecta en un molde mantenido a una temperatura ligeramente elevada, adecuadamente alrededor de 50°C o puede dejarse espumar sin forzar. La reacción de formación del poliuretano se controla preferiblemente de manera que no sea tan rápida que el poliuretano producido deje de fluir antes de que se haya llenado el molde. Se ha encontrado que habitualmente se forma una espuma solidificada dentro de los 2 minutos siguientes a la mezcla de las sustancias reaccionantes entre sí. El tiempo de desmoldeo, es decir el tiempo antes de que la espuma pueda ser sacada del molde, es normalmente de 1 a 30 minutos.

30 Esta invención también proporciona poliuretanos rígidos

411358-6



1 dos y espumas de poliuretano rígido siempre que se hayan
obtenido por el procedimiento de la invención.

A continuación describiremos a título de ejemplo so-
lamente algunas realizaciones de la invención.

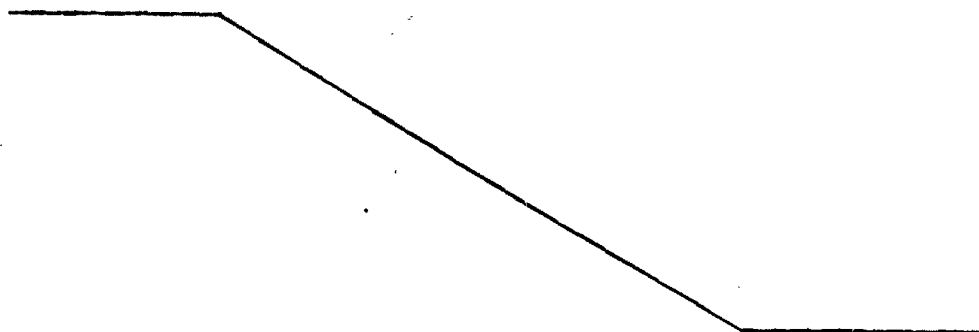
5 EJEMPLO 1

Este ejemplo describe la preparación de aductos de
lactona solamente. En cada operación, se siguió el procedi-
miento dado a continuación cuyos detalles se encuentran en
la Tabla I.

10 En una vasija calentada bajo nitrógeno a una tempe-
ratura θ , se añaden con agitación epsilon-caprolactona L
(en moles) y el compuesto o compuestos polifuncionales o
iniciadores I, y como catalizador se agrega dilaurato de
15 dibutilestaño a una concentración C. La reacción se prosigue
hasta que la concentración de la caprolactona libre en la
mezcla desciende hasta menos del 0,5 %, calculado sobre su
peso inicial, medido por cromatografía de gas-líquido
(C.G.L.). Al cabo de T horas se alcanzan las concentraciones
inferiores a 0,5 %. El aducto es un líquido con una viscosi-
20 dad de η cps, cuando se mide a 25°C mediante un viscosímetro
Brookfield. El aducto tiene un índice de acidez de y mg KOH
por gramo y un índice de hidroxilo de z mg KOH por gramo.
El peso molecular medio PM del aducto se calcula en algunos
casos.

25

30



411358



TABLA I

Op. nº	I (moles usados)	L	C % en peso	T horas	θ °C	Propiedades			
						η	γ	z	PM
1	T.M.P. (2,8)	5,5	0,003	10	180	950	0,6	464	-
2	pentaeritritol (1,7)	6,8	0,003	10	180	-	1,0	382	590
3	T.M.P. (6,5)	10,0	0,003	14	170	1464	1,6	549	310
4	glicerol (3,0)	6,3	0,003	16	170	-	3,6	505	330
5	dietanolamina (3,2)	5,8	0,001	8	170	2744	9,5	506,1	-
6	trietanolamina (3,2 moles)	4,5	-	8	170	690	3,3	554	310
7	T.M.P. (2,6) dietanolamina (0,7)	5,1	0,003	16	180	1780	4,7	537	-
8	glicerol (3,6)	5,8	0,003	16	180	696	3,72	618	275
9	T.M.P. (3,6) (dietilenglicol (4,5)	9,0	0,002	6	180	340	1,1	561	-
10	etanodiol (5,0) T.M.P (5,2)	10,3	0,002	6	180	430	1,0	660	-
11	T.M.P. (5,0)	10,0	0,002	6	180	1125	1,2	374	450

T.M.P. = trimetilolpropano.

EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la preparación de un aducto de lactona utilizando un procedimiento en dos fases. En un matraz de 1 litro se cargan 682,7 g de epsilon-caprolactona y 317,3 g de dietilenglicol y se calienta bajo nitrógeno con agitación a 180°C, y después se añaden 0,05 g de dilaurato de dibutilestano. Las sustancias se hacen reaccionar durante 8 horas en las condiciones del Ejemplo 1, al cabo de las cuales el contenido en caprolactona libre ha disminuido a menos del 0,5 %. El producto es un líquido transparente ama-



411358

1 rillo pálido con una viscosidad de 144 cps a 25°C. Tiene un
índice de acidez de 0,9 mg KOH por gramo y un índice de hi-
droxilo de 337 mg KOH por gramo. El producto (822,4 g) se
5 funde con 177,6 g de trimetilolpropano y se mezclan para
formar un aducto homogéneo. El índice de hidroxilo de este
aducto es de 555 mg KOH por gramo y el peso molecular es
310.

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo describe la preparación de aductos de
lactona-epóxido. En cada operación, se siguió el procedi-
miento dado a continuación, cuyos detalles se encuentran en
la Tabla II.

15 El compuesto polifuncional o iniciador I se carga
en una vasija de reacción y se mantiene bajo atmósfera de
nitrógeno. Se añade 0,06 % en peso de un catalizador de
eterato dietílico de trifluoruro de boro (47 % en peso de
BF₃). La temperatura se estabiliza dentro de un intervalo
θ y se bombea una mezcla de epsilon-caprolactona y epóxido E
agitando durante un periodo de T₁ horas. La reacción se pro-
sigue durante T₂ horas más, hasta que el contenido en ca-
20 prolactona libre ha descendido hasta 0,4 % en peso, determi-
nado por C.G.L. El aducto es un líquido con un índice de
acidez de y mg KOH por gramo, un índice de hidroxilo de z
mg KOH por gramo y un peso molecular medio de PM.

25

30

411358-6



TABLA II

Op. n°	I (moles usados)	E (moles usados)	Lactona usada (moles)	T ₁ horas	T ₂ horas	θ °C	Propiedades		
							y	z	P.M.
1	T.M.P. (3,0)	O.E. (4,0)	4,5	3 1/4	2	85-95	2,0	481	350
2	T.M.P. (6,0)	O.E. (5,0)	7,4	4 1/4	3/4	90-5	3,2	540	310
3	T.M.P. (5,0)	O.E. (6,0)	9,3	4 1/2	1 1/3	65-95	2,1	430	390
4	T.M.P. (5,0)	O.P. (4,5)	9,3	4 1/2	2	83-90	2,4	424	394
5	T.M.P. (5,0)	E.C.H. (2,8)	9,3	4	1 1/4	90	2,4	426	392
6	T.M.P. (5,0)	O.E. (14)	7,0	6	2	95-100	2,4	434	386
7	T.M.P. (3,0)	O.E. (3,0)	4,5	3 3/4	2	85-95	20	481	-

T.M.P. = trimetilolpropano.
 O.E. = óxido de etileno
 O.P. = óxido de propileno
 E.C.H. = epiclrorhidrina.

EJEMPLO 4

Los aductos del Ejemplo 1, operaciones 1 y 2 y 9 a 11, Ejemplo 2 y Ejemplo 3 operaciones 1 a 6, se convierten cada uno de ellos en un plástico de uretano sólido por el siguiente procedimiento. Con fines comparativos, un aducto a base de óxido de propileno y glicerol, vendido como Daltocast 3 por I.C.I., también se convierte por el mismo procedimiento en un plástico de uretano sólido. La muestra comparativa tiene un índice de acidez de 0,4 mg KOH por gramo y un índice de hidroxilo de 485 mg KOH por gramo.

El aducto se seca calentándolo a 100-110°C bajo una presión de 2 mm de mercurio, durante 0,5 a 5 horas. Después



411358

1 se mezcla rápidamente utilizando un agitador de gran velocidad con poli-isocianato, vendido bajo el nombre de Suprasec DN, que ha sido secado a una presión de 2 mm Hg durante 0,5 a 5 horas.

5 En el caso del Ejemplo 1, operaciones 1 a 3, Ejemplo 2 y Ejemplo 3, operaciones 1 a 6, la mezcla se vierte después en un molde del que, una vez que la mezcla se ha curado y reaccionado suficientemente para que pueda ser desmoldeada, se saca y se post-cura a 100°C durante 1 hora.

10 En el caso del Ejemplo 1, operaciones 9 a 11, la mezcla se vierte en un molde mantenido a 140°C, cuyas dimensiones internas son de 34 cm x 28 cm x 0,75 cm. Las planchas curadas se sacan al cabo de 5 minutos. No se realiza post-vulcanización.

15 Las cantidades de material utilizadas se dan en la Tabla III.

TABLA III

Op.	<u>Aducto del</u>	<u>Peso del aducto</u> (g)	<u>Peso de Suprasec DN</u> (g)
1	Ej. 1 Op. 1	121,0	156,5
2	Ej. 1 Op. 2	146,7	156,5
3	Ej. 1 Op. 9	359	532
4	Ej. 1 Op. 10	325	566
5	Ej. 1 Op. 11	434	456
6	Ej. 2	112,2	156,5
7	Ej. 3 Op. 1	117	156
8	Ej. 3 Op. 2	104	156
9	Ej. 3 Op. 3	131	156
10	Ej. 3 Op. 4	132	156
11	Ej. 3 Op. 5	132	156
12	Ej. 3 Op. 6	130,5	156
13	Daltocast 3	119	156

30

411358



1

EJEMPLO 5

Se prepara un plástico de uretano sólido curado a partir del aducto del Ejemplo 1 operación 1, utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, a excepción de que no se seca el aducto. Se encuentra que este aducto contiene 0,045 % en peso de agua, determinado por el método Karl Fischer.

5

Se encuentra que la plancha curada está exenta de burbujas.

10

EJEMPLO 6

Se trata de un ejemplo comparativo en el que un plástico de uretano sólido curado se prepara a partir de Daltocast 3 como en el Ejemplo 5. Se encuentra que la muestra de Daltocast 3 contiene 0,066 % en peso de agua, determinado por el método Karl Fischer y da una plancha curada llena de burbujas. Esta comparación indica que los aductos de esta invención tienen mayor resistencia a la absorción de agua.

15

EJEMPLO 7

Los plásticos de uretano sólido preparados según el Ejemplo 4 se someten a ensayo utilizando los siguientes métodos.

20

a) el módulo de flexión se mide según el método 304 C parte 3 de la norma británica 2782, modificado. La modificación consiste en utilizar una velocidad de deformación de 5 cm/minuto y una muestra con unas dimensiones de 1,27 cm x 0,32 cm x 11,5 cm. Se utilizan tres puntos de carga.

25

b) la resistencia al impacto se mide utilizando un aparato de impacto tubular, por caída de peso, como el des-

30

411358



1 crito en la norma británica 1391 y

c) la temperatura de deformación térmica se mide de acuerdo con el método 102 g, parte 1 de la norma británica 2782.

5 Los resultados de estos ensayos se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

Producto de la op. nº	Módulo de flexión, kg cm ⁻²	Temperatura de deformación térmica, °C	Resistencia al impacto cm - kg
10 1	23.000	79	6
2	29.000	79	11
3	-	85,5	>176
4	-	103,5	167
5	-	66	>176
15 6	27.000	63,5	16
7	27.000	96,5	22
8	26.000	86	14
9	23.000	72	27
10	24.000	75	53
20 11	27.000	73	24
12	24.000	74,5	30
13	27.200	83	8

25 El uretano comparativo (producto del Ejemplo 4, Operación 13) presenta una resistencia al impacto muy baja en comparación con los uretanos producidos mediante esta invención.

EJEMPLO 8

30 Los aductos del Ejemplo 1, operaciones 3 a 8 y el Ejemplo 3, operación 7, se convierten en una espuma de poli-

26



411358

1 uretano por el siguiente procedimiento y el tipo y cantidad de los reactivos utilizados se dan en la Tabla V.

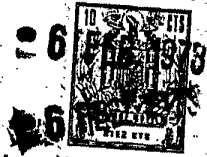
5 El catalizador, si se utiliza, y el agente de control de la espuma se disuelven en el aducto y después en la mezcla se disuelve el agente espumante. El poli-isocianato Suprasec DN se agita en la mezcla con un agitador de gran velocidad. La mezcla se cuele en un molde de 40 x 10,2 x 1,3 cm a 50°C y se amordaza la tapa. El molde se abre al cabo de 10 minutos y se saca la plancha de espuma de poliuretano rígida. La espuma tiene una estructura celular fina uniforme.

TABLA V

Op. nº	Aducto del (g)	Catalizador (g)	Agente de control de la espuma (g)	Agente de espumado, (g)	Suprasec DN (g)
15	1 Ej. 1 Op. 3 (40,2)	D.Z.O. (0,42)	I5302 (0,5)	CCl ₃ F (10)	59,8
	2 Ej. 1 Op. 4 (42,9)	D.Z.O. (0,42)	I5302 (0,5)	CCl ₃ F (10)	57,1
	3 Ej. 1 Op. 5 (40,5)	-	I5302 (0,5)	CCl ₃ F (10)	59,5
20	4 Ej. 1 Op. 6 (40,5)	D.Z.O. (0,40)	I5302 (0,5)	CCl ₃ F (10)	59,5
	5 Ej. 1 Op. 7 (114)	D.Z.O. (1,3)	I5302 (1,42)	CCl ₃ F (10)	168,4
	6 Ej. 1 Op. 8 (108,5)	D.Z.O. (1,42)	I5302 (1,42)	CCl ₃ F (11)	176
	7 Ej. 3 Op. 7 (126,1)	D.Z.O. (0,7)	I5302 (1,5)	CCl ₃ F (12)	154,9
25	8 Ej. 1 Op. 3 (110)	T.M.B.A. (1,0)	I5302 (1,5)	agua (0,85)	176
	9 Ej. 1 Op. 3 (70)	Dabco 33 LV (0,75) Dabco WI (0,75)	382 (1,5)	CCl ₃ F (8)	114

30 D.Z.O. = 1,2-diazo-biciclo-(2,2,2)-octano
 T.M.B.A. = tetrametilbutan-1,3-diamina
 I5302 = silicona I5302
 382 = Silicocell 382

411358



1

EJEMPLO 9

Las espumas preparadas según el Ejemplo 8 fueron sometidas a ensayo como en el Ejemplo 7, con una medida adicional de la densidad y los resultados se encuentran en la Tabla VI.

5

TABLA VI

Espuma producida en la op. nº	Densidad g/cm	Módulo de flexión kg/cm ²	Tiempo de formación mica °C	Resistencia al impacto cm - kg
1	0,48	4110	76	176
2	0,45	4000	56	176
3	0,47	4000	74	110 - 176
4	0,47	3400	67	110 - 176
5	0,47	4000	74	110 - 176
6	0,46	3630	78	110 - 176
7	0,47	5300	65	143 - 176
8	0,47	-	78	71
9	0,31	-	64	88

10

15

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

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un poliuretano rígido que consiste en hacer reaccionar un aducto con un poli-isocianato, caracterizado porque el aducto es un líquido de bajo peso molecular formado por reacción de una lactona con un compuesto polifuncional que contiene tres o más átomos de hidrógeno activo por molécula.

25

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el aducto no es deshidratado antes de su uso.

30

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó

Rg

411358



1 2, caracterizado porque se encuentra presente un agente es-
pumante para producir una espuma de poliuretano rígida.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado por utilizar en la
preparación del aducto un catalizador seleccionado entre
compuestos de organoestaño, compuestos de organotitanio y
ácidos orgánicos fuertes.

10 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, ca-
racterizado porque el catalizador está seleccionado entre
dilaurato de dibutilestaño y titanato de tetrabutilo.

6. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque el aducto tiene
un peso molecular medio inferior a 750.

15 7. Un procedimiento según la Reivindicación 3, ca-
racterizado porque el peso molecular medio del aducto es
inferior a 500.

8. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque el aducto tam-
bién comprende un epóxido.

20 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, ca-
racterizado porque se emplea un ácido de Lewis como catali-
zador en la preparación del aducto.

25 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, ca-
racterizado porque el ácido de Lewis catalizador es el
fluoruro de boro.

30 11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 8 a 10, caracterizado porque el aducto se forma
añadiendo una mezcla de epóxido y lactona al compuesto poli-
funcional, a una velocidad inferior a la velocidad de reac-
ción con el compuesto polifuncional.

Rg

411358



1 12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el porcentaje en peso de epóxido en el aducto es del 5 al 60 %.

5 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque el epóxido es 1,2-epoxietano o 1,2-epoxipropano.

10 14. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque en la reacción entre la lactona y el compuesto polifuncional también se encuentra presente un compuesto con 2 átomos de hidrógeno activo.

 15. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la lactona es una epsilon-caprolactona.

15 16. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el compuesto polifuncional es uno o más compuestos seleccionados entre glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, trietanolamina, dietanolamina, dietilentriamina, pentaeritritol, sacarosa y dipentaeritritol.

20 17. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque en la reacción de formación del aducto, la relación de átomos de hidrógeno activo a moléculas de lactona o al número total de moléculas de lactona y epóxido está comprendida entre 0,5 y 3.

25 18. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIURETANO RIGIDO".

30 *Rg*



411358⁶

1

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

5

Madrid, 6 Febrero 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30

Rey