

4 1 2 9 8 5



P.- 53.837

Case Nº 15.939-F

Int. Cl.: C 0 8 G

F. e. 19-4-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 2030 Albott Road, Midland, Michigan,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO DE  
POLIURETANO NO CELULAR"  
(Clase Internacional C08g)

412985

11



El invento se refiere a composiciones de poliuretano no celulares derivadas de una resina de fenol-aldehído catalizada por ácidos (novolaca) y un poliisocianato. Se refiere más particularmente a composiciones de poliuretano no celulares derivadas de poliéteres-polióles, resinas de novolaca y poliisocianatos.

Es conocido preparar composiciones de poliuretano, a partir de poliisocianatos y derivados oxialcoholados de alcoholes polivalentes o de resinas de fenol-aldehído oxialcoholadas, por ejemplo, polióles de novolaca solos, o en mezcla con otro u otros compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo tales como poliéteres-polióles o poliésteres.

Las composiciones de poliuretano tienen muchas propiedades deseables. La industria está buscando constantemente mejores componentes para empleo en las composiciones de poliuretano que tengan las ventajas de bajo costo, o que mejoren las propiedades, o que aumenten la resistencia a la combustión, o que las hagan autoextinguibles o no combustibles.

Se ha descubierto ahora que las composiciones de poliuretano preparadas a partir de mezclas que contienen una cantidad predominante de grupos OH derivados de uno o más poliéteres-polióles y una proporción secundaria de grupos OH derivados de una o más resinas de fenol-al-

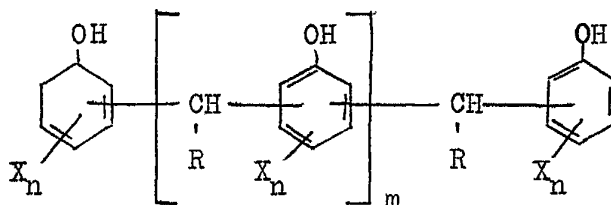
412985



dehido o novolacas en calidad de compuestos orgánicos que contienen una pluralidad de grupos que contienen hidrógeno activo u OH según se determina por el método de Zerewitinoff, que se hacen reaccionar con un poliisocianato orgánico, no solamente poseen propiedades físicas me-  
 5 joradas, sino que las resinas de fenol-aldehido incluso en cantidades que corresponden a 5 a 25 por ciento de los grupos OH totales tienen una acción sorprendente al aumen-  
 10 tar la resistencia a la tracción y hacer a las composi- ciones resistentes a la llama, retardadores de la llama, autoextinguibles, y sustancialmente no combustibles.

Las resinas de fenol-aldehido o novolacas que han de ser empleadas en el invento son compuestos polinu-  
 cleares que tienen la estructura

15



20

en donde R es hidrógeno o un radical alcohilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono X es hidrógeno, hidroxilo, cloro, bromo o un radical alcohilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 2 y m es un número entero de 0 a 4 y preferiblemente 0, 1 a 4.

25

Las resinas de novolaca se preparan condensando

412985

11



fenol o un derivado del mismo sustituido en orto o en para, tal como cresol, xilenol, resorcina, clorofenol, bromofenol, isopropilfenol, terc-butilfenol, octilfenol, nonilfenol, dodecilfenol con el aldehído en solución ácida a temperaturas de reacción comprendidas entre 60 y 160°C. Las resinas de novolaca pueden contener de dos hasta seis anillos aromáticos por molécula, pero preferiblemente contienen una media de 2,2 hasta 3,2 anillos aromáticos, preferiblemente de benceno.

El aldehído reaccionante puede ser formaldehído, acetaldehído, propionaldehído o butiraldehído, pero preferiblemente es formaldehído o su derivado cíclico, por ejemplo trioxano.

Los catalizadores ácidos adecuados para la reacción de resina de novolaca son ácido oxálico, acetato de zinc, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u octoato estannoso.

La reacción para preparar la resina de novolaca se efectúa a temperaturas comprendidas entre 60°C y 160°C, y a la presión atmosférica o aproximadamente la atmosférica, empleando el aldehído en cantidad que corresponde de 0,5 a 1,0 moles, preferiblemente de 0,7 a 0,85 moles, por cada mol del fenol inicialmente utilizado y empleando un catalizador ácido tal como ácido oxálico, acetato de zinc, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

412985



Las resinas de novolaca pueden variar desde líquidas hasta sólidas, fusibles y solubles en disolventes orgánicos y como se ha establecido anteriormente se emplean en una cantidad menor de los compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo totales para reaccionar con un poliisocianato orgánico para formar las composiciones de poliuretano del invento que poseen propiedades físicas mejoradas y características autoextinguibles.

Las resinas de novolaca se mezclan con los poliéteres-polióles tal como los aductos de uno o más óxidos de alcoholeno que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno con compuestos alifáticos que contienen hidroxilo que tienen de 2 a 8 grupos OH que incluyen, por ejemplo, glicoles, tal como propilenglicol, butilenglicol, butanodiol, o glicerina, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, pentaeritrita, sacarosa, hexosa o sorbita o con polióles que son aductos de dichos óxidos de alcoholeno y las resinas de novolaca, por ejemplo, polióles de novolaca, polióles que tienen índices de hidroxilo en el margen de 30 a 1200. Las resinas de novolaca también pueden mezclarse con poliésteres que contienen grupos hidroxilo reactivos con poliosocianatos orgánicos para formar composiciones de poliuretano de resina de poliéster-novolaca. En todas las mezclas la



resina de novolaca se emplea en una cantidad de 5 por  
ciento hasta 100 por ciento y preferiblemente de 5 por  
ciento hasta 25 por ciento en peso basado en el peso to-  
tal de los componentes que contienen grupos OH ó hidróge  
no activo.

5

En la preparación de las composiciones de poliuretano del presente invento puede emplearse cualquier aril-poliisocianato orgánico. El isocianato puede contener dos o más radicales isocianato. Pueden emplearse mezclas de aril-poliisocianatos. Los compuestos de poliisocianato representativos son toluen-2,4-diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, cumeno-2,4-diisocianato, 4-metoxi-1,3-fenilendiisocianato, 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato, 4-bromo-1,3-fenilendiisocianato, 4-etoxi-1,3-fenilendiisocianato, 2,4'-diisocianatodifeniléter, 5,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 2,4-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifeniléter, bencidindiisocianato, 4,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 9,10-antracendiisocianato, 4,4'-diisocianatodibencilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,6'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,4-diisocianatoestilbeno, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,4-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,4-antracendiisocianato, 2,5-fluorendiisocianato, 1,8-naftalendiisocianato, 2,6-diisocianatobenzofurano, 2,4,6-toluentriisocianato y 2,4,4'-trisisocianatodifenil-

10

15

20

25

412985



éter.

Los compuestos de poliisocianato orgánicos que pueden emplearse incluyen también los productos de reacción terminados en isocianato de cualquiera de los poliisocianatos antes descritos con compuestos polihidroxílicos tales como los descritos anteriormente así como con dipropilenglicol.

En la preparación de las composiciones de poliuretano del invento, las proporciones de los compuestos de poliisocianato y las proporciones de la resina de novolaca y los poliéteres- polioles u otros compuestos que tienen átomos de hidrógeno activos, pueden variar ampliamente, pero usualmente se emplean en cantidades que corresponden a 0,9 a 2,0, preferiblemente de 1,0 a 1,2 grupos NCO por átomo de hidrógeno activo en la mezcla.

Los poliisocianatos se emplean usualmente en una cantidad en exceso de la teóricamente requerida para reaccionar con los átomos de hidrógeno y los grupos OH en la suma de los reaccionantes y el agua en la mezcla de materiales, preferiblemente en una cantidad que corresponde a 1,0 hasta 1,2 grupos NCO por cada grupo OH y átomos de hidrógeno activo en los materiales de partida.

Las composiciones de poliuretano pueden prepararse por un método del tipo prepolímero, un procedimiento de un solo paso o una técnica discontinua, métodos to

412985



dos que son conocidos en la técnica. Los productos son desde rígidos hasta flexibles pasando por semirrígidos.

5 En la práctica, una mezcla de la resina de novolaca y uno o más poliéteres-poliolés o poliésteres que se han descrito anteriormente se hace reaccionar con un poliisocianato en una receta típica para los uretanos. La receta puede emplear un catalizador y a menudo usa ven tajosamente una pluralidad de catalizadores tales como un catalizador de amina y una sal metálica de un ácido or  
10 gánico.

Entre los catalizadores adecuados se encuentran el acetato de sodio; catalizadores de amina tales como tetrametilendiamina (TMDA), tetrametil-guanidina (TMG), tetrametil-1,1,3,3-butanodiamina (TMBDA); trietilendia-  
15 mina (TEDA), la trimetiletilendiamina (TMEDA), dimetileta nolamina, trietilamina (TMA), N-etil-morfolina, y N-etil-piperidina; y los ésteres de estaño, o las sales de estaño tales como oleato estannoso, octoato estannoso, y dilaurato de dibutil-estaño, sales de plomo tales como oc  
20 toato de plomo, sales de mercurio tales como el acetato de fenilmercurio. También pueden emplearse mezclas o com binaciones de dos o más de los catalizadores.

El catalizador puede emplearse en cantidades que corresponden a 0,01 a 5 por ciento basado en el peso  
25 total de la suma de los pesos de los poliols empleados

412985



inicialmente.

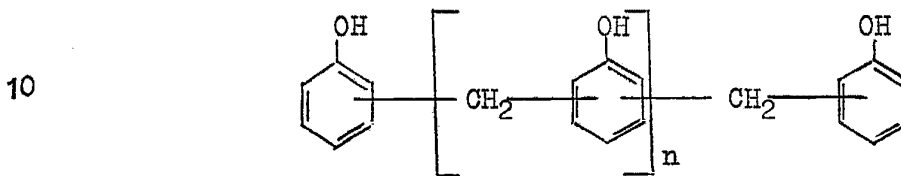
Entre los agentes tensioactivos o emulsificadores deben ser mencionados los poli-propilenglicoles que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 8000, los copolímeros líquidos de silicona-glicol que tienen viscosidades de 350 a 3500 centistokes a 25°C y los copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxialcohileno. Los siguientes ejemplos ilustran caminos o modos en los cuales ha sido aplicado el principio del invento.

Ejemplo 1 - Preparación de resina de novolaca

(A) Se preparó una resina de novolaca añadiendo una carta de 417 kilos de fenol y 33,6 kg de ácido oxálico como catalizador, a un recipiente de reacción equipado con un agitador y una pequeña columna de destilación y condensador. La mezcla se agitó y se calentó hasta una temperatura de 100°C. Se añadió con agitación una carga de 163 kg de una solución acuosa de formaldehído al 37 por ciento en peso. La mezcla se calentó y se mantuvo a 100°C durante un periodo de una hora y 30 minutos. Después de ello, se separó el agua del recipiente de reacción por destilación azeotrópica con fenol, calentando la mezcla de reacción hasta temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y 140°C, y durante un periodo de 6 horas. El fenol que no había reaccionado se separó destilándolo del producto, calentando la mezcla de reacción a temperaturas



de 155°C hasta 160°C, a una presión absoluta de 12,3 mm  
de mercurio, seguida por separación por vapor seco con  
vapor de agua de 4,2 kg/cm<sup>2</sup> a 160°C durante 3 horas, se-  
guido por separación a 12,3 mm de mercurio a 160°C du-  
5 rante 2 horas para separar el agua. El producto era una  
resina de novolaca que tenía un peso molecular medio de  
400. El producto tenía la fórmula general



en donde n tiene un valor medio de 1,5.

(B) Se preparó una resina de novolaca por un  
15 método similar al empleado en la parte A anterior excep-  
to que se empleó una cantidad de formaldehído menor. El  
producto era una resina de novolaca que tenía la fórmula  
general dada en la parte A en donde n tiene un valor de  
0,3.

20 Se preparó un elastómero de poliuretano a par-  
tir de una mezcla de poliéteres- polioles y la resina de  
novolaca preparada en la parte B empleando la receta:

25

412985



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Polipropilenglicol, peso molecular 2000	80,8
	<sup>a</sup> Poliéter-triol	14,2
5	<sup>b</sup> Resina de novolaca	5,0
	<sup>c</sup> Prepolímero	105 (índice)
	Octoato de plomo (catalizador)	0,106

10 <sup>a</sup>El aducto de tres moles de óxido de propileno con un mol de glicerina, peso molecular medio 260.

<sup>b</sup>Una resina de novolaca sólida preparada haciendo reaccionar una mezcla de 4,5 moles de fenol y un mol de formaldehído. La resina tenía una funcionalidad, es decir, una media de 2,3 grupos de OH por peso molecular de 230 y un peso equivalente de 101.

15 <sup>c</sup>Un prepolímero preparado haciendo reaccionar dipropilenglicol, con toluen-diisocianato en cantidades tales que el producto contenía 29% en peso de grupos NCO.

20 El polipropilenglicol, el triol y la resina de novolaca se mezclaron unos con otros y se calentaron a 100°C bajo vacío durante 15 minutos para separar los vapores o gases volátiles, luego se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se añadió el prepolímero. La mezcla resultante se sometió a presión reducida para eliminar los gases disueltos, después de lo cual se suprimió el vacío y

25

412985



se añadió el catalizador. La mezcla resultante se agitó  
bajo vacío durante 30 segundos, después de lo cual se  
vertió en un molde laminar caliente y se mantuvo a 100°C  
en un horno durante 30 minutos. Después de ello, el produc  
5 to se separó del molde laminar y se curó a 100°C durante  
1,5 horas en una estufa de tiro de aire. La lámina moldeada  
se dejó luego curar a temperatura ambiente 24°C y una  
humedad relativa del 50% durante 1 semana. Después, se  
cortaron piezas de ensayo de la lámina curada. Las piezas  
10 de ensayo se emplearon para determinar las propiedades del  
producto elastómero empleando métodos similares a los em  
pleados en la norma ASTM D530-62. Se determinó una resis  
tencia al desgarramiento en matriz por el procedimiento  
descrito en la norma ASTM D624-54. La dureza por la nor  
15 ma ASTM D2240-64T. La inflamabilidad se determinó por un  
método similar al descrito en la norma ASTM D1692-59T. El  
producto elastómero tenía las propiedades reseñadas bajo  
el epígrafe A siguiente:

20

25

412985

11



	<u>A</u>	<u>B</u> <sup>¶</sup>
Módulo (a 100% de alargamiento en kg/cm <sup>2</sup> )	66,0	29,5
Módulo (a 200% de alargamiento en kg/cm <sup>2</sup> )	127,1	66
5 Resistencia a la tracción en kg/cm <sup>2</sup>	163,0	88,8
Resistencia al desgarramiento en kg/cm <sup>2</sup>	17,3	9,5
Alargamiento %	225	250
Dureza Shore A	90/80	75/60
10 Dureza Shore D	45/35	30/25
Velocidad de combustión cm/min	1,5	1,65

15 <sup>¶</sup>Para fines de comparación, se preparó un elastómero a partir de una mezcla de 85% de propilenglicol de peso molecular medio 2000 y 15% de triol, es decir los poliéteres-poliolés sin resina de novolaca. Las propiedades de este elastómero se reseñan bajo el epígrafe B anterior.

Ejemplo 2

20 Se preparó un elastómero de poliuretano como el del Ejemplo 1 a partir de la mezcla de poliéteres-poliolés y la resina de novolaca preparada en la parte B empleando la receta:

25

412985



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Polipropilenglicol, peso molecular 1300	40,5
	Polipropilenglicol, peso molecular 400	40,5
5	Poliéter-triol	9,0
	Resina de novolaca	10,0
	<sup>xx</sup> Prepolímero	105 (Índice)
	Octoato de plomo (catalizador)	0,106

10 <sup>xx</sup>Un prepolímero preparado haciendo reaccionar un polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de 400 con una mezcla 80/20 de 2,4-2,6-toluendiisocianato que tiene 24 por ciento en peso de NCO.

15 El producto elastómero tenía las propiedades reseñadas bajo A siguientes:

	<u>A</u>	<u>B<sup>xx</sup></u>
	Módulo (a 100% de alargamiento) en kg/cm <sup>2</sup>	79,2      17,7
	Módulo (a 200% de alargamiento) en kg/cm <sup>2</sup>	120,7      33,7
20	Resistencia a la tracción en kg/cm <sup>2</sup>	209      133,5
	Resistencia al desgarramiento en kg/cm <sup>2</sup>	32,7      11,7
	Alargamiento %	280      375
	Dureza Shore A	98/86      78/60
25	Dureza Shore D	61/38      31/22
	Velocidad de combustión cm/min	1,24      1,65

412985



\*

Para fines de comparación se preparó, un elastómero a partir de poliéteres-polióles solo. Este elastómero tenía las propiedades reseñadas bajo el epígrafe B anterior.

5 Ejemplo 3

Se preparó un producto de uretano no celular mezclando los siguientes componentes en un recipiente de papel.

- 10
- 42 gramos de una resina de novolaca de funcionalidad 2,3
  - 2 gramos de tensioactivo 195 de Dow Corning
  - 15 gramos de fosfato de trietilo
  - 40 gramos de ftalato de dioctilo (plastificante)
  - 0,5 gramos de una mezcla 50/50 en peso de trietilendiamina y monoetilenglicol

15 Luego se añadieron rápidamente y se mezclaron 52 gramos de isocianato Kaiser NCO-20 (marca registrada ). La mezcla se vertió en bandejas de vidrio para calcinación con un agente desmoldeante fluorocarbonado. Después de que el producto había endurecido y enfriado, se separó de la bandeja de calcinación y se ensayó. Los resultados son los siguientes:

20

- 12,3 mm en 81 segundos de tiempo de combustión, norma ASTM D1692-59T
- 85 de dureza Shore D
- 267 kg/cm<sup>2</sup> de resistencia a la tracción
- 25 10% de alargamiento

412985



Ejemplo 4

Se prepararon diversos elastómeros mediante el procedimiento siguiente:

Los polioles se desgasificaron con agitación constante a 85°C y un vacío de 2 mm de Hg durante 15 minutos en un matraz de destilación de 1 litro, de fondo redondo de tres bocas. El lado del polirol se enfrió a 25°C y se suprimió el vacío con un relleno de nitrógeno. Se añadió el aducto de toluen-diisocianato a los polioles y la formulación se desgasificó con agitación constante a 2 mm de Hg durante 10 minutos, mientras que el matraz se enfriaba con una corriente de aire. El vacío se suprimió con un relleno de nitrógeno y el catalizador se añadió a la formulación. La presión se redujo hasta 2 mm de Hg y la formulación se agitó durante 30 segundos mientras se enfriaba con una corriente de aire. El vacío se suprimió con un relleno de nitrógeno y la formulación se vertió en un molde a 100°C. La formulación se curó a 100°C durante 30 minutos, se desmoldeó y se curó posteriormente durante 1 hora y 1/2 a 100°C. Luego los elastómeros fueron almacenados con una humedad relativa del 50% y a 15°C hasta ser ensayados.

La composición y las propiedades resultantes de los elastómeros eran como siguen:

25

412985 11



	<u>Componente</u>	<u>Números de la Muestra</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3<sup>^</sup></u>
	Poliol A, gramos	96	86,4	86,4
	Poliol B, gramos	12	10,8	10,8
5	Poliol C, gramos	--	12,0	--
	Resina de novolaca, gramos	--	--	12,0
	Dietilenglicol, gramos	12	10,8	10,8
	Prepolímero, gramos	58,7	65,2	73,0
	Proporción NCO/OH	1,05	1,05	1,05
10	Catalizador de organomercurio, ml	0,6	0,6	0,6
		<u>Números de la muestra</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Módulo (a 100% de alargamiento) kg/cm <sup>2</sup>	65,3	132,0	167,5
	Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup>	94,2	152,5	202
15	Resistencia al desgarramiento en matriz C kg/cm <sup>2</sup>	2,68	7,32	8,3
	Alargamiento, %	150	140	150
	Dureza Shore A	83	93	98
	Inflamabilidad *	SE	SE	SE
20	Velocidad de combustión, cm/min	2,1	1,37	1,07

\* Los elastómeros se ensayaron en lo que respecta a las características de combustión empleando una modificación de la norma ASTM D1692-68. Las modificaciones eran: (1) El soporte de la muestra era una tela metálica de 1,5 mm de



mallá hecho con un alambre de un diámetro de 0,37 mm,  
(2) el quemador estaba colocado debajo del soporte de la muestra durante la totalidad del ensayo.

5 Poliol A era el producto de reacción de glicerina con óxido de propileno protegido en los extremos con 4,75 moles de óxido de etileno por equivalente de OH y que tenía un peso equivalente de OH de 1700.

10 Poliol B era el producto de reacción de bisfenol A con óxido de etileno en una proporción molar de 1:4 respectivamente que tenía un peso equivalente de OH de 200.

Poliol C era el producto de reacción de una resina de novolaca de fenol-formaldehido de funcionalidad 3,2 con óxido de propileno y tenía un peso equivalente de OH de 167.

15 Resina de Novolaca era un producto de condensación de fenol-formaldehido de funcionalidad 3,2.

20 Prepolímero era el producto de reacción terminado en isocianato de una mezcla 80/20 de 2,4-toluendiisocianato y 2,6-toluendiisocianato con dipropilenglicol en una proporción molar de 3:1, respectivamente.

25

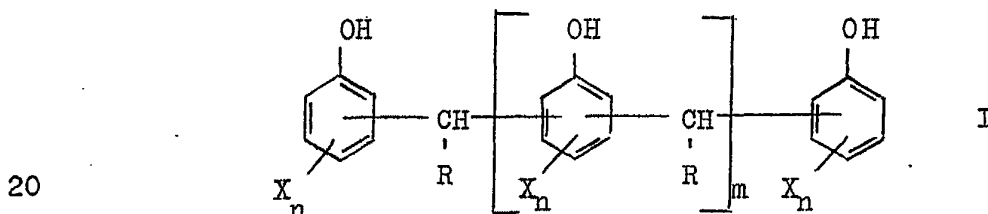
412985



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar un producto de poliuretano no celular que comprende mezclar y hacer reaccionar una mezcla de poliol (A) que contiene: (1) de 75 a 95 por ciento en peso de un poliéter-poliol que es un aducto de un óxido de alcoholeno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono con un compuesto alifático que contiene hidroxilo que tiene de 2 a 8 grupos hidroxilo alifáticos y un índice de hidroxilo de 30 a 1200 y (2) de 2 a 25 por ciento en peso de una resina de novolaca que tiene la fórmula I



25 en donde R es hidrógeno o un radical alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, X es hidrógeno, hidroxilo, cloro, bromo o un radical alcoholo de 1 a 12 átomos de carbono, n es 1 ó 2 y m es 0 a 4, con un poliisocianato orgánico

412985



(B) en presencia de un catalizador (C) para favorecer la formación de uretano, en donde el poliisocianato se emplea en una proporción tal que proporcione 0,9 a 2,0 grupos NCO por cada hidrógeno activo en el poliol.

5                   2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde m en la resina de novolaca tiene un valor de 0,1 a 4.

                  3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en donde el poliéter-poliol se selecciona de glicol, glicerina, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, pentaeritrita, sacarosa, hexosa o sorbita.

10                   4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en donde la resina de novolaca se deriva de fenol y formaldehído.

15                   5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en donde el poliisocianato se emplea en proporciones tales que suministre 1,0 a 1,2 grupos NCO por cada átomo de hidrógeno activo en la mezcla de polioles.

20                   6ª.- Un procedimiento para preparar un producto de poliuretano no celular.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

412985

11



MAY 1973

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 MAYO 1973.

P.A.

*[Handwritten signature]*  
SECRETARIO GENERAL  
del Tribunal

*[Handwritten mark]*

8.5.73 MJ/.