

34

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



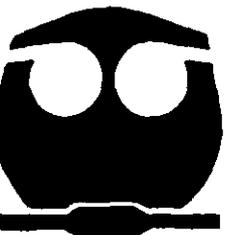
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

"4-4'-METILENBIS(2-CLOROANILINA)"
(MBOCA).

TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA:
JAVIER CHAVEZ ORTIZ



MEXICO, D. F.

279080

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

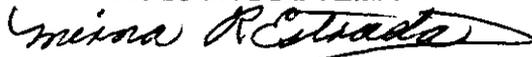
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	GAVILÁN GARCÍA IRMA CRUZ.
VOCAL	CASTAÑO MENESES VICTOR MANUEL.
SECRETARIO	ESTRADA YAÑEZ MIRNA ROSA.
1er SUPLENTE	RIVERA MUÑOZ ERIC MAURICIO.
2do SUPLENTE	DOMINGUEZ MARTINEZ ROSA MARÍA.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO
UNAM.

ASESOR DEL TEMA



ESTRADA YAÑEZ MIRNA ROSA

SUSTENTANTE



CHAVEZ ORTIZ JAVIER

A la Dra. Mirna Rosa Estrada Yañez por darme la oportunidad de realizar este trabajo y por todo el tiempo que supo esperar, para poder llegar a la conclusión de este.

GRACIAS.

Esta tesis se la dedico a mis padres, Miguel y Margarita que me dieron todas las armas necesarias para poder guiarme por el buen camino y para que nunca me diera por vencido hasta llegar a el logro de mis metas.

Javier.

A mis hermanos:

Norma Silvia

Miguel angel

Daniel

Maricruz

**por los animos brindados para llegar al término de
mi carrera.**

A mis sobrinos:

Claudia Iveth

Karensi anallely

Miguel alejandro

Itzel

Al próximo sobrino que viene en camino.

Con amor a mi pequeña Alejandra:

A la niña que me ha dado todos los ánimos para seguir adelante y no retroceder en mis objetivos y que hasta estos momentos me ha sabido comprender.

Gracias.

**A toda mi familia por todo el apoyo y confianza
que me brindaron para llegar al termino de mi
carrera.**

GRACIAS.

ÍNDICE

Introducción.	1
Objetivos.	2
Capítulo No 1.	
Generalidades de la MBOCA.	
1.1 Obtención de la MBOCA.	3
1.2 Características.	7
1.3 Toxicidad de la MBOCA.	9
1.4 Uso.	10
1.5 Producción.	11
Capítulo No 2.	
La MBOCA como agente entrecruzante en el poliuretano.	13
2.1 Síntesis de poliuretano en la planta de procesamiento de polímeros.	14
2.2 Materias primas para la producción de poliuretano.	15
2.3 Reactividad de los reactivos.	29
2.4 Proporción de polioliol y poliisocianato.	31
2.5 Catalizadores para la producción de poliuretano.	33
2.6 Reacciones de curado.	37
Capítulo No 3.	
Propiedades Mecánicas.	41
3.1 Poliuretano espuma rígida.	43
3.2 Poliuretano espuma flexible.	44
3.3 Poliuretano termoplástico.	45
3.4 Pruebas mecánicas.	46
Capítulo No 4.	
Síntesis y evaluación de la MBOCA en el poliuretano.	
4.1 Reactivos.	54
4.2 Equipo.	54
4.3 Síntesis de las aminas.	55
4.4 Preparación de las muestras para las pruebas mecánicas de resistencia a la tensión y flexión.	58
4.5 Resultados.	62
Capítulo No 5.	
Conclusiones.	66
Anexo.	67
Bibliografía.	80

Introducción.

La 4,4' -metilenbis(2-cloroanilina) ó MBOCA, es un producto químico sintético, usado sobre todo para hacer productos de poliuretano como *espuma semirrígida*.

En este trabajo se recopiló información sobre la síntesis, toxicidad de la MBOCA y utilidad en la formación de poliuretanos. Se estudiaron las rutas de síntesis de la MBOCA informadas hasta el momento, para seleccionar una que fuese posible realizar en México a escala industrial.

La síntesis de la MBOCA elegida fue una patente alemana del año 1968 que es sencilla, rápida y con excelente rendimiento (98.7%), por lo tanto, económicamente la más atractiva.

El trabajo esta articulado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se realiza una reseña de las síntesis de la MBOCA en general, como generalidades de la toxicidad de la MBOCA . En el capítulo 2 se habla sobre la síntesis de poliuretanos, como de las materias primas utilizadas en su elaboración.

En el capítulo 3 se realiza la descripción de las propiedades mecánicas que se le aplican a los poliuretanos. En el capítulo 4 se incluye una pequeña parte experimental realizada para calcular la factibilidad de la síntesis en México para su posterior comercialización. También se probó la efectividad de la MBOCA sintetizada en este trabajo con la MBOCA importada de Japón y la difenilendiamina como entrecruzantes y una muestra de poliuretano comercial de vaciado, se compararon las pruebas mecánicas del poliuretano de las tres series de muestras realizadas. Por último se exponen las conclusiones en el capítulo 5.

Objetivos.

1.- Revisar toda la información en la literatura acerca de la síntesis del producto químico comercialmente llamado MBOCA o 4,4'-metilénbis(2-cloroanilina), para tener una referencia monográfica actualizada.

2.- Analizar las técnicas de obtención con el fin de proponer un camino sencillo y poder sintetizarla en México para suspender su importación y/o proponer la síntesis de otra diamina con las mismas ventajas.

“CAPITULO 1”

4,4'-METILENBIS(2-CLOROANILINA).

Generalidades de la MBOCA.

1.1 Obtención de la MBOCA.

Entre los años sesentas y ochentas se publicaron varias síntesis para preparar "MBOCA", a partir de diversas materias primas. En 1967 Foster y colaboradores ⁽¹⁾, patentan el método para preparar "MBOCA", consistente en la condensación de 2-cloroanilina con formaldehído en presencia de ácido sulfúrico diluido en agua. En el siguiente año Wolfe ⁽²⁾, publicó el artículo "Estabilización de color de la 4,4'-metilénbis(2-cloroanilina)". El color es usual durante la preparación de vulcanizados de prepolímeros de poliuretano usando MBOCA como un agente de curado. En la técnica se adiciona la MBOCA deritiéndola y manteniéndola en estado fundido para entremezclarla con el prepolímero líquido. Cuando ésta es mantenida en estado fundido por períodos prolongados, es decir, por unas 3 horas, tiende a cambiar el color del vulcanizado de poliuretano a un tono más oscuro, de manera los vulcanizados tienden a variar en color de lote a lote. Esto indeseable desde el punto de vista del fabricante. Por lo que se optó por la adición de agentes estabilizantes que tienen la desventaja de aumentar el costo del producto. El objeto del artículo de Wolfe fue dar a conocer el descubrimiento de un agente estabilizador (hidróxido de metal alcalino) efectivo y económico contra el cambio de color de la MBOCA cuando se expone al calor.

En ese mismo año Boye ⁽³⁾, dio a conocer otra síntesis utilizando un ácido arensulfónico" como catalizador.

El procedimiento para la formación de la MBOCA incluía el burbujeo de vapor de formaldehído a una mezcla de 2-cloroanilina, tolueno y el catalizador.

Al término de la reacción el catalizador se filtraba y se separaba de la mezcla retirando el exceso de disolvente en la mezcla por destilación.

En 1970 Uvarova⁽⁴⁾, obtiene la patente de la síntesis de Foster (1967), utilizando ácido clorhídrico diluido, obteniéndola en varios disolventes: tolueno, clorobenceno y diclorometano. Obtuvo una conversión del 98.7% en clorobenceno.

En 1970 Kerrigan⁽⁵⁾, publicó el artículo "Bis(aminofenil)metanos" en el cual describe la formación de la "MBOCA" en diferentes proporciones. Realizó la condensación de 2-cloroanilina con formaldehído en presencia de un ácido fuerte, es decir, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico en la presencia de cloruro de sodio o cloruro de potasio. Usó un equipo de autoclave para calentar la mezcla usada para la preparación de poliisocianatos.

En el mismo año Hoeschele⁽⁶⁾, patenta la síntesis de la MBOCA para utilizarla como un endurecedor de prepolímeros de poliuretano.

En 1983 Serikova⁽⁷⁾, patenta en U. S. S.R. la misma síntesis publicada en 1970 por Uvarova, con la diferencia de que Serikova no utilizó un disolvente en la síntesis de la MBOCA.

Como se observa de lo anterior la 2-cloroanilina es la materia prima que se utiliza siempre. En México es de importación, se decidió recopilar toda la información acerca de las diversas rutas de síntesis de este compuesto, para ver la factibilidad de sintetizarla en el país y bajar los costos de la MBOCA.

Obtención de la 2-cloroanilina.

En 1979 Imachi⁽⁸⁾, patenta la síntesis de "o-Chloroaniline" por hidrogenación de 2-cloronitrobenceno y platino metálico impregnado en carbón activado (Pt-C). Se utiliza una autoclave, otros reactivos son el amoníaco y el agua. Se obtiene una conversión del 98.2% de este compuesto.

En 1980 Bird⁽⁹⁾, realiza la misma síntesis de Imachi, pero utilizando ácido fosfórico, mejorando con ello la conversión al 100% con 99% de selectividad de 2-cloroanilina.

En 1980 Mansour⁽¹⁰⁾, da a conocer un documento describiendo la síntesis de 22 derivados de clorobenceno monosustituídos por cloración fotoinducida. Irradiando diclorobencenos $\{ \text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{R} \text{ (R = H, Me, MeO, CH}_2\text{OH, OH, NH}_2, \text{Ph, etc.)}$ en metanol a 230 nm, resulta una conversión del 5-67%.

En 1981 Kondrat'ev⁽¹¹⁾, dio otra síntesis utilizando un sistema catalítico homogéneo de un complejo de iridio con ácido cloranílico para la hidrogenación de 2-cloronitrobenceno. Obteniendo una conversión de 99.7-99.9% a 2-cloroanilina.

En 1982 Mitsubishi Gas Chemical Co.⁽¹²⁾, patenta la "Recuperación de catalizador de cobre de la producción de aminas aromáticas", utilizando una mezcla de clorobenceno, amoníaco, agua y cloruro de cobre en un equipo de autoclave a 200°C. Obteniendo una conversión del 26.5% de 2-cloroanilina.

En 1983 Ayyangar⁽¹³⁾, publica la síntesis de varias o-cloroanilinas a partir de derivados de nitrobenceno, obteniendo de 25 a 85% de conversión.

En 1988 Murata⁽¹⁴⁾, dio a conocer otra síntesis utilizando 2-cloronitrobenceno, donde es reducido por 2-mercaptoetanol (C_2H_5OSH) en la presencia de un complejo de carboxilato de trihierro oxo-centrado $\{Fe_3O(OAc)_6(Py)_3\}$. Se obtiene una conversión de 90-99% de 2-cloroanilina.

En 1988 Khan⁽¹⁵⁾, dio a conocer otra reducción de 2-cloronitrobenceno usando aluminio y una solución acuosa de ácido clorhídrico. Al término de la reacción se obtiene una conversión de 69-89.4% de 2-cloroanilina.

En 1990 Savvateev⁽¹⁶⁾, patentó la "Producción de o-, m- o p-cloroanilina vía hidrogenación catalítica de nitroclorobencenos" utilizando níquel, óxido de cromo y grafito que fueron preactivados a una temperatura de 250-300°C.

En 1992 Nemeth⁽¹⁷⁾, patenta el proceso de producción de cloroanilinas por hidrogenación heterogénea bajo presión, por hidrogenación de cloronitrobenceno utilizando un catalizador (trióxido de aluminio y platino que fue tratado con ácido clorhídrico y nitrobutanol) a 50-150°C y de 3-15 MPa. Se obtiene una conversión de 99.8% de 2-cloroanilina.

Se estudiaron las rutas de síntesis de la 2-cloroanilina para seleccionar una que fuese posible sintetizar, pero ninguna es factible por el alto costo de una materia prima primordial en todas las síntesis, que es el cloronitrobenceno, además de que no se tiene permitida su venta en México, así como tampoco es posible su importación por ser una materia prima primordial para la fabricación de explosivos.

(MBOCA).

1.2 CARACTERÍSTICAS.

La (MBOCA) se compone de cristales de color canela claro. Cuando se calienta a descomposición emite humos tóxicos de ácido clorhídrico, derivados clorados y óxidos de nitrógeno (NOx).

La MBOCA es comercialmente disponible en pelletilla, líquido, forma granular y como compuesto premezclado con alcoholes polihídricos.

Datos físicos de la MBOCA. ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾

Formula : $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$

Peso molecular: 267 g/mol

Peso equivalente: 133.5 g/mol

Gravedad específica del sólido: 1.44 a 24°C

Gravedad específica de fusión: 1.26 a 107°C

Intervalo en que derrite: 100-109°C (212-228°F).

Estabilidad al ambiente: Excelente, ligeramente higroscópico.

Solubilidad : Soluble en cetonas, esteres, alcoholes, éteres, y en la mayoría de los disolventes orgánicos y lípidos. Es levemente soluble en agua.

Color: Canela ligero

Olor: Leve.

Sinónimos:

4,4'-metilenbis(2-cloroanilina).

p,p'-metilenbis(2-cloroanilina).

Metileno-4,4'-bis(2-cloroanilina).

4,4'-metilenbis(2-clorobenzenamina).

p,p'-metilenbis(o-clorobenzenamina).

3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano.

p,p'-metilenbis(alfa-cloroanilina).

di(4-amino-3-clorofenil)metano.

MBOCA.

DACPM

Moca, Dupont.

Cianaset, Cianamid americano.

Curalon M, Uniroyal.

Curene 442, Producto químico De Anderson.

Bis-Amina A, Wakayama Seiko/Poliester Corp.

CL-MDA.

Activador M, Mvr.

Cuamina M, Producto químico De Ihara.

Mbk, Kulkman.

Bis amina

1.3 Toxicidad de la MBOCA.

Hay suficiente evidencia de la carcinogenicidad de la MBOCA en animales de experimento (Farben-fabriken Bayer A.G)⁽²⁰⁾. Cuando se administró en la dieta (25g/Kg de MBOCA), MBOCA aumentó las incidencias de tumores en ratones masculinos y femeninos en un periodo prolongado. La MBOCA indujo principalmente tumores en el hígado, pero también en el pulmón, cerebro y en las glándulas mamarias. La sobrevivencia del macho fue de 565 días y de la hembra fue de 535 días. No fue tóxico a las ratas en una dosis oral de 5g/Kg⁽²⁰⁾. Cuando se administró por inyección subcutánea, MBOCA indujo a la célula del hígado carcinomas (tumores cancerosos) y en los pulmones en las ratas de ambos sexos.

EXPOSICIÓN.

Las rutas primarias de la exposición humana potencial a la MBOCA es por inhalación, contacto cutáneo e ingestión. Las personas con el riesgo más grande a la exposición, son las personas implicadas en la fabricación de la MBOCA y de los productos del poliuretano y del plástico durante el proceso de curado.

Durante el proceso del poliuretano la MBOCA se derrite antes de mezclarse en la formulación del elastómero, es cuando esta se podría volatilizar y emitir posibles gases.

En 1971 se hizo una investigación alrededor de una planta química en Adrián Michigan^{(21) (22) (23)}, se detectó la diamina en todas las muestras del suelo que fueron obtenidas dentro de un radio de tres cuartos de milla (1.2 km.).

Algunas muestras tomadas de suelo en los caminos públicos en el área contuvieron más de 500 ppm de MBOCA. El lodo de la planta de tratamiento de aguas residuales de Adrián contenía como 86 ppm y las muestras de lodo obtenidas de la laguna industrial contuvieron 2,000 ppm. La encuesta sobre peligro nacional ocupacional conducida por NIOSH {National Institute Occupational Safety Health}, de 1972 a 1974, estimo que posiblemente expusieron alrededor de 33,000 trabajadores posiblemente a la MBOCA en el lugar de trabajo (NIOSH, 1976). El promedio recomendado por NIOSH de concentración detectable baja y de TWA {Time Weighted Available} es de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ así como una exposición límite de 0.02 ppm y 8 horas de TWA ⁽²⁴⁾.

Los niveles residuales de MBOCA pueden estar presentes en productos finales, espuma del poliuretano y otros componentes plásticos. Sin embargo, no existen datos que describan los niveles reales, las impurezas y el potencial para la exposición del consumidor.

1.4 USO.

La MBOCA se ha utilizado como agente entrecruzante en los sistemas de uretano y de resinas epóxicas que contienen isocianatos. Normalmente se utilizan para fabricar productos tales como espuma semirrígida del poliuretano, de piel integral para los moldeados de goma del acolchado, del uretano sólido, es decir, los espacios en blanco del engranaje y neumáticos industriales. Otras aplicaciones incluyen la fabricación de montajes de armas, de las láminas de la turbina de motor a chorro, de los sistemas de radar y también se

incluye en las pinturas de poliuretano que sirven como aislantes de alambres eléctricos ⁽²⁵⁾.

La MBOCA es un compuesto del que se ha estudiado su efecto carcinógeno ⁽²⁶⁾ a nivel laboratorio.

1.5 PRODUCCIÓN.

No hay datos actuales de la producción disponibles para la MBOCA. Las fuentes de Chem identificaron a un surtidor a granel (Chem Sources, 1991). Más de 1.9 millones de libras de MBOCA fueron importadas a los Estados Unidos en 1989 ⁽¹⁹⁾.

Los informes recibidos por la EPA {Environmental Protection Agency} a principios de 1983 (Chem Sources 1983), indicaron que los fabricantes de los Estados Unidos no produjeron más.

El Chem Sources 1982 indicó que una compañía de los Estados Unidos produjo 4,4'-metilenbis(2-cloroanilina), pero no hay datos de la producción disponibles.

Análisis de costo de materia prima para la producción de la 4,4'-metilenbis(2-cloroanilina).

(Precios cotizados en el mes de agosto de 1999); 10 pesos/dólar.

PRODUCTO	EMPRESA ABAQUIM	EMPRESA MATERIAS PRIMAS	PROVEEDOR CIENTIFICO
FORMALDEHIDO AL 37%	\$3.20/Kg 60 Kg	\$2.60/Kg 50 Kg	\$65.06/Lt 18 Lt
ACIDO CLORHIDRICO AL 37%	\$2.10/Kg 60 Kg	\$1.38/Kg 60 Kg	\$36.31/Lt 18 Lt
HIDROXIDO DE SODIO	\$6.90/Kg 25 Kg	\$0.90/Kg 50 Kg	\$91.33/Kg 10 Kg
CLOROBENCENO (99.5% pureza)	-----	-----	\$90.72/Lt 4 Lt
2-CLOROANILINA (98% pureza)	-----	-----	\$672.10/Kg 1 Kg

PRODUCTO	DISTRIBUIDORA HIDALGO	EMPRESA ALDRICH	EMPRESA MERCK
FORMALDEHIDO AL 37%	\$51.60/Lt 18 Lt	\$60.05/Lt 18 Lt	\$45.25/Lt 18 Lt
ACIDO CLORHIDRICO AL 37%	\$29.05/Lt 18 Lt	\$40.27/Lt 18 Lt	\$34.32/Lt 2.5 Lt
HIDROXIDO DE SODIO	\$145.27/Kg 10 Kg	\$110.33/Kg 12 Kg	\$114.75/Kg 1.0 Kg
CLOROBENCENO (99.5% pureza)	\$319.60/Lt 1 Lt	\$210.87/Lt 16 Lt	\$90.72/Lt 4 Lt
2-CLOROANILINA (98% pureza)	-----	\$323.00/Kg 1 Kg	\$810.00/Kg 1 Kg

PRODUCTO	CLOROBENCENOS S.A. de C.V.	DYESTUFF INTERMEDIATES http://www.skychem.com/chem02
CLOROBENCENO (99% pureza).	\$9.00/Kg 220 Kg	-----
2-CLOROANILINA (99.8% pureza)	-----	US\$3.05/Kg (FOB CHINA).

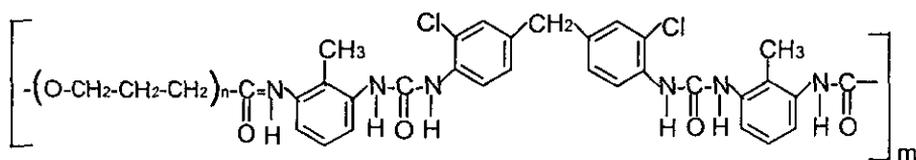
“CAPITULO 2”

LA MBOCA COMO AGENTE ENTRECruzANTE
EN EL POLIURETANO

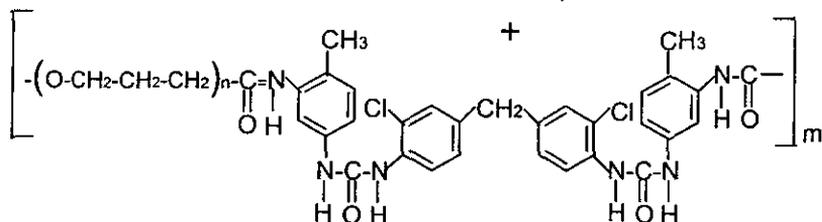
2. LA MBOCA COMO AGENTE ENTRECruzANTE EN EL POLIURETANO.

Cuando la MBOCA y el prepolímero se mezclan ambos en estado líquido y en una relación apropiada de peso, se inicia una reacción química, la MBOCA determina la estructura final de la molécula del polímero y de sus características. Esta diamina es usada predominantemente en los sistemas de toluen diisocianato (TDI) para producir poliuretano.

Un prepolímero en las proporciones de 2,4 TDI y 2,6 TDI, mezclado con MBOCA da una estructura final de la molécula del poliuretano de la siguiente forma:



Isómero de 2,6 TDI



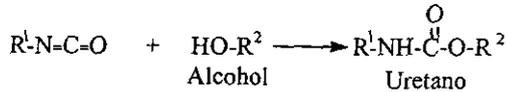
Isómero de 2,4 TDI

En la cual los grupos amino de la MBOCA reaccionan con los grupos isocianato del toluen diisocianato para entrecruzarse y así mismo forma la molécula de poliuretano.

Por lo que a continuación se da una descripción del poliuretano en general.

2.1 Síntesis de poliuretano en la planta de procesamiento de polímeros.

El poliuretano (PUR) es polímero de condensación, que contiene el grupo uretano en la cadena principal. El grupo uretano es el producto de la condensación de un alcohol y un isocianato.



La síntesis de poliuretanos se lleva a cabo a partir de poliisocianatos y polioles; los poliisocianatos y los polioles son líquidos a temperaturas de procesamiento. Aunque el poliuretano está recientemente explotado comparado con otros polímeros ⁽²⁷⁾.

En 1978, Alemania del oeste usó 224,000 toneladas de poliuretano; 5% correspondió a poliuretano termoplástico. El 95% restante fue sintetizado por el procesador del polímero durante el proceso de moldeo. El 85% de poliuretano es usado como espumas ^(28,29). Por lo que el polímero es espumado por medio de una mezcla de prepolímeros líquidos. El calor de reacción puede utilizarse para evaporar los agentes volátiles.

La síntesis, procesamiento, propiedades de los poliuretanos y sus prepolímeros son descritos en detalle en otra literatura ⁽³⁰⁻³¹⁻³²⁻³³⁻³⁴⁻³⁵⁾.

Los polioles y poliisocianatos, son componentes relativamente estables. Los polioles absorben humedad, los poliisocianatos reaccionan con agua espontáneamente.

Las materias primas deben ser almacenadas en contenedores separados. Los aditivos deben ser siempre adicionados al compuesto del polioli; el isocianato es usado sin aditivos.

Ambos son mezclados para después someterlos a un proceso de moldeo. La formación del polímero comienza durante el proceso de mezcla y el uso de un catalizador puede reducir el tiempo de cura de la resina a menos de un minuto. El alto porcentaje de reacción es de particular importancia para la factibilidad económica de la síntesis de poliuretano.

Es necesaria una efectiva y rápida mezcla de los prepolímeros para el procesamiento de artículos de poliuretano. La mezcla de los componentes debe tomar lugar en una fracción de segundo. Las mezclas altamente reactivas son puesta a reaccionar en pequeñas cámaras de mezclado usando el proceso de mezclado por banda de inyección. La operación intermitente dirige la curación de la resina en la cámara de mezclado. La cámara de mezclado puede ser limpiada con aire comprimido o por medio de solventes.

2.2 Materias primas para la producción de poliuretano.

En la mezcla de adición de los reactivos (poliol y poliisocianato), también se usan aditivos y es necesario un catalizador para acelerar la poliadición. Una multitud de catalizadores con diversas efectividades están disponibles. Los catalizadores son también llamados activadores.

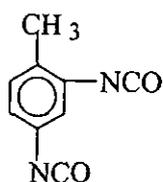
Las resinas usadas para la síntesis de poliuretano pueden contener, un catalizador, aditivos, antioxidantes, plastificantes y tintas.

La adición de un agente volátil (usualmente un hidrocarburo halogenado con bajo punto de ebullición) y estabilizadores de espuma son necesarios para la manufactura de espumas. La estabilización de la estructura de la burbuja formada por la resina de baja viscosidad debe llevarse hasta que la celda sea rígida y ajuste en la estructura de la espuma.

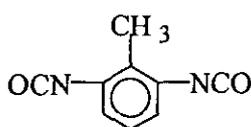
Poliisocianatos.

Solamente se dispone de unos pocos poliisocianatos comercialmente. Estos son esencialmente los diisocianatos de tolueno y de difenil metano.

Dos isómeros de toluen diisocianato (TDI) existen. Las diferentes especies de TDI se basan en diferentes proporciones de los dos isómeros. Por ejemplo, proporciones de 2,4 TDI a 2,6 TDI de 100:0, 80:20, y 60:40 son habitualmente comerciales para fabricar productos. El isómero 2,4 es el más reactivo.

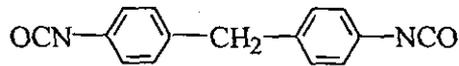


isómero 2,4



isómero 2,6

Otro importante diisocianato es el metilén difenil 4,4'-diisocianato (difeníl metano diisocianato), abreviado (MDI). Su estructura es la siguiente:



El MDI puro, es cristalino (punto de fusión 39.4°C) a temperatura ambiente y su tiempo de vida es muy corto. Algunos de los productos comerciales pueden ser clasificados en dos grupos:

1.- El MDI reacciona con pequeñas cantidades de compuestos conteniendo al grupo hidróxilo; así que conviene convertir un pequeño número de grupos isocianato con anticipación a la polimerización final. En un principio se forman los prepolímeros. Esta modificación da ventajas técnicas y la cristalización del MDI se da a baja temperatura.

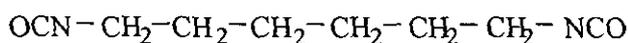
El MDI es más estable después de que las posibilidades de las reacciones de consumo de NCO son reducidas. Los agentes modificantes por ejemplo son alcoholes de bajo peso molecular. El uso de trioles produce altos isocianatos funcionales.

2.- El MDI es sintetizado por reacción de anilina con formaldehído y reacciona subsecuentemente con la reacción de la diamina con fosgeno. La reacción de anilina con formaldehído lleva a diferentes mezclas de reacción, que dependen de las condiciones del proceso, los tipos de resultado de MDI crudo serán diferentes y altos isocianatos funcionales serán formados.

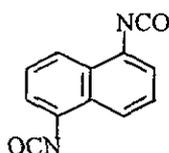
Los isómeros formados entre la anilina y el formaldehído pueden ser aislados individualmente.

La reacción de isómeros puros resulta en varios compuestos de diisocianato puros. Una separación de los isómeros no es necesaria, El MDI crudo consiste de isómeros 4,4' y varios di y triisocianatos. Además de TDI y MDI hay otros diisocianatos que son utilizados con menor frecuencia o en menor grado.

Por ejemplo:



Hexametilen diisocianato



Naftalen-1,5-diisocianato

El hexametilen- diisocianato es usado en la síntesis de elastómeros de poliuretano. Los poliisocianatos se caracterizan por sus porcentajes de isocianato. La cantidad de isocianato esta dada en porcentaje por peso. En 100 g de poliisocianato conteniendo 32g de grupo NCO (isocianato), con peso molecular de 42 g · mol, corresponden a:

$$\frac{32 \text{ g} \cdot \text{mol}}{42 \text{ g}} = 0.76 \text{ mol de grupos NCO}$$

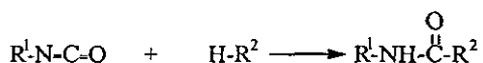
Un análisis cuantitativo del contenido de isocianato en un compuesto se obtiene por reacción de los grupos isocianato con di-n-butilamina en solución de clorobenceno.

Esta reacción induce al isocianato a convertirse en una urea trisustituida. Después la reacción se completa y la solución se diluye con metanol. La amina en exceso se quita con ácido clorhídrico acuoso. El cálculo de el número de moles de amina consumida es igual al número de moles de grupos isocianato⁽³⁶⁾.

Química del grupo isocianato.

El grupo isocianato es un grupo funcional muy reactivo y puede ser usado en una variedad de reacciones de adición. Los componentes más importantes para la reacción de adición con el grupo isocianato son compuestos que contienen átomos de hidrogeno "activo" que son fácilmente cambiables.

El mecanismo de esta reacción es el siguiente:



El compuesto R-H representa una variedad de productos: polioli, relleno, fin de producto o una impureza.

El poder del grupo -N=C=O es que reacciona con el mismo y es una propiedad muy importante el procesamiento del polímero.

El proceso del poliisocianurato hace uso de esta reacción por que la formación de cadenas de isocianato incrementan la temperatura del poliuretano.

Durante la síntesis de poliuretano, la reacción más importante del grupo isocianato es la adición de alcoholes. El producto resultante es el grupo uretano.

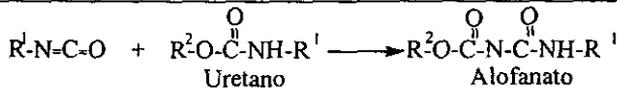
Otras reacciones son también importantes durante la síntesis del poliuretano, especialmente aquellas con:

- agua
- Aminas o amidas
- Uretanos
- Derivados de urea.

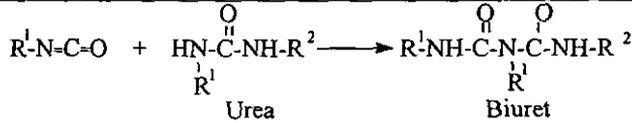
Estas reacciones están listadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Reacciones importantes del grupo isocianato.

a)	$\text{R}^1\text{-N}=\text{C}=\text{O} + \text{HO-R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O-R}^2$	<p>Alcohol</p> <p>Uretano</p>
b)	$\text{R}^1\text{-N}=\text{CO} + \text{H-OH} \longrightarrow \text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<p>Agua</p> <p>Ácido carbámico</p> <p>Reacción secundaria:</p> $\text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{R}^1\text{NH}_2$
c)	$\text{R}^1\text{-N}=\text{C}=\text{O} + \text{H-NH-R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH-R}^2$	<p>Amina</p> <p>Derivado de urea</p>
d)	$\text{R}^1\text{-N}=\text{C}=\text{O} + \text{HOOC-R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^2$	<p>Ácido carboxílico</p> <p>Mezcla anhídrida</p> <p>Reacción secundaria</p> $\text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^2 + \text{CO}_2$



e)



f)

El agua puede ser agua residual de la síntesis de polioli o este puede tener subsecuentemente introducido como un contaminante. Dióxido de carbono gaseoso es formado como un resultado de la reacción con agua. Durante el proceso de artículos sólidos, la formación de CO₂ es indeseable por que esto puede producir huecos en el artículo.

Por consiguiente, es necesario eliminar el agua del prepolímero. La hidrofiliidad de polioles hace la completa eliminación de agua extremadamente difícil. Los aditivos adsorbentes de agua son zeolitas que son usadas ocasionalmente para corregir este problema. En el otro lado la formación de huecos puede ser prevenida por el uso de presión.

El dióxido de carbono es soluble en poliuretano bajo presión, e incrementando la presión por menos que 10 bares, es suficiente durante el proceso de curado del polímero. La formación controlada de dióxido de carbono por adición intencional de agua es de importancia comercial. El generar dióxido de carbono actúa como un agente expandiente y expande la resina de curado.

Otro producto formado por la reacción del agua es una amina que reacciona con polioles y con isocianatos.

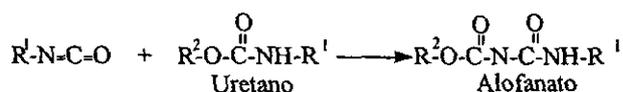
La adición de amina al grupo isocianato resulta en un derivado de la urea. La formación de urea es una consecuencia debida a la reacción con agua. En total 1 mol de agua usa 2 moles de grupos isocianato. Un gramo de agua usa 19.33 g de toluen diisocianato o 27.78g de MDI puro. La formación del polímero no es adversamente afectada si el cálculo de la proporción de los ingredientes toma el porcentaje de agua en consideración. En lugar de un poliuretano puro, puede producirse un polímero de urea-poliuretano.

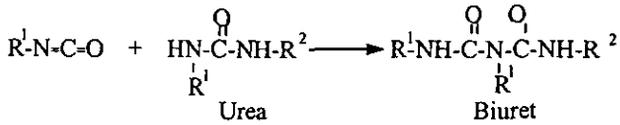
Los ácidos carboxílicos adicionados a los grupos isocianato forman una mezcla de anhídridos que son derivados de un ácido carboxílico y de un carbámico. Estos anhídridos son inestables a altas temperaturas y se descomponen dentro en amidas y dióxido de carbono. El agua, y los ácidos carboxílicos pueden causar la formación del dióxido de carbono. Usualmente, en los polioles poliéster son pocos los grupos carboxílicos que restan y que no fueron bien esterificados durante la reacción del polirol.

El uretano y la urea son compuestos muy reactivos en sí mismos, tienen 1 o 2 átomos de hidrógeno ácidos.

Los poliuretanos y poliureas pueden adicionarse a los grupos isocianato.

El grupo uretano puede formar un grupo alofanato y el grupo urea es convertido a un grupo biuret.



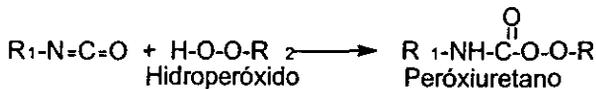


La formación del alofanato es limitada, por que los grupos uretano reaccionan más lentamente que los alcoholes con grupos isocianato.

La reacción lenta del grupo uretano es la característica para la formación del alofanato, que genera posiciones ramificadas o enlaces de entrecruzamiento. La lentitud de la reacción no es un factor importante en la síntesis de poliuretanos con un alto enlace de entrecruzamiento, pero los poliuretanos que están ligeramente entrecruzados pueden mostrar un incremento en la densidad del enlace de entrecruzamiento.

Los grupos urea reaccionan más rápidamente que los grupos uretano con isocianato. Solamente las espumas que están expandidas con agua contienen grandes cantidades de grupos urea y solamente aquí es la formación del biuret un factor importante.

Otra interesante reacción es la adición de hidroperóxidos a isocianatos:



El uso de hidroperóxidos térmicamente estables puede resultar en conversiones espontáneas. El grupo hidroperoxi reacciona con la molécula de isocianato y produce un nuevo peróxido, el peroxiuretano.

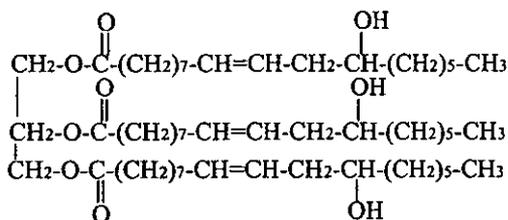
El peróxido formado nuevamente se descompone a una temperatura más baja que el hidroperóxido, y un generador radical que se descompone a bajas temperaturas.

Las reacciones importantes de la molécula de isocianato son las reacciones de adición (ciclodimerización y trimerización) y condensaciones que producen carbodiimidas. Estas reacciones producen polímeros formando poliisocianurato y policarbodiimida.

Poliolios.

La multitud de diferentes poliuretanos esta basada en gran número de diferentes poliolios que están disponibles para la síntesis de poliuretanos. Los poliolios que son usados comercialmente para la síntesis de poliuretanos forman una clase separada:

Los poliolios que son propios para síntesis de poliuretano incluyen los poliolios de productos naturales y poliolios preparados sintéticamente. Así un poliol natural, aceite de ricino resulta afortunado, este contiene tres grupos hidróxilo que producen en el polímero enlaces de entrecruzamiento.



ACEITE DE RICINO (PM=933.45)

La literatura describe el uso de un aceite de peso molecular alto, que es un producto en la manufactura de la celulosa, para la síntesis de poliuretano⁽³⁰⁾.

En principio los siguientes polioles pueden ser usados: azúcar, celulosa, lignina y almidón. Estos compuestos son sólidos y por eso no pueden producir poliuretanos homogéneos, y ellos son utilizados solamente como reactivos de relleno.

Los polioles preparados sintéticamente son mucho más importantes. Ellos están divididos dentro de dos grupos:

- Polioles poliéster.
- Polioles poliéter.

Polioles Poliéster.

Los polioles poliéster están hechos por esterificación de dioles con ácidos dicarboxílicos usando un exceso de alcohol. Compuestos bifuncionales dan polioles poliéster lineales. Usando , o adicionando compuestos que contienen más de dos grupos funcionales resulta en polioles ramificados. Los polioles son entrecruzados apropiadamente por el procesamiento de poliuretanos. Los poliuretanos no liberan homogéneamente las mezclas de poliol isocianato. Los pesos moleculares de los polioles poliéster están entre 400 y 4000. La completa remoción del agua formada durante la síntesis del poliol poliéster no es económicamente posible; el uso de poliol hace tomar esta consideración. Por esta razón es necesario citar el porcentaje de agua por cada poliol.

Durante la síntesis de polioles poliéster de alto peso molecular, un pequeño porcentaje de grupos carboxilo sobran en la molécula. Esto no puede ser evitado y ese grupo carboxílico puede reaccionar con el isocianato. Ver Tabla 1.

Tabla 1. Principales materiales para la síntesis de polioles poliéster.

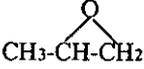
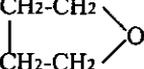
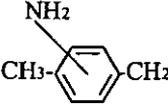
FORMULA	NOMBRE
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Ácido adípico
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	Ácido oftálico
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Ácido sebásico
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Etilenglicol
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Diethylenglicol
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Triethylenglicol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Neopentilglicol
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	Trimetilolpropano
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	Pentaeritritol
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,4-Butanodiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	1,2-Propilenglicol
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Dipropilenglicol

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1,3-Butilenglicol
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	Glicerina
$\text{OH}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	1,6-Hexanodiol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	1,2,6-Hexanotriol

Poliol Poliéter.

Los poliol poliéter son productos de polimerización de óxidos cíclicos. Ver Tabla 2.

Tabla 2. Principales materiales para la síntesis de poliol poliéter.

FORMULA	NOMBRE
	Óxido de etileno
	Óxido de propileno
	Tetrahidrofurano
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Iniciadores: Dietilentriamina
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Etilendiamina
	Aminas aromáticas
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Etilenglicol

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \end{array}$	Glicerina
--	-----------

Usualmente un alcohol es usado al iniciar la polimerización; el diol resulta en un poliol lineal y el triol en un poliol ramificado. El poliol poliéster y el poliol poliéter son solamente miscibles con otros, el alcohol butanodiol no es compatible con los polioles. Son térmicamente más inestables y se oxidan más fácilmente que los polioles poliéster, pero ellos son más estables a la saponificación.

Los polioles son caracterizados por su número de hidróxilos (Número de OH), que es definido como la cantidad de hidróxido de potasio (100%) (en mg) que es necesario para saponificar 1g de poliol completamente esterificado.

El primer paso en el análisis cuantitativo es la esterificación del poliol con anhídrido acético usando piridina como disolvente. El anhídrido tereftálico se usa en lugar del anhídrido acético en el análisis de polioles poliéter.

El ácido libre formado por esterificación se valora con una solución acuosa de hidróxido de sodio 0.1N. El número determinado de moles de hidróxido sodio corresponde al número de moles de grupos OH en el poliol⁽³⁷⁾.

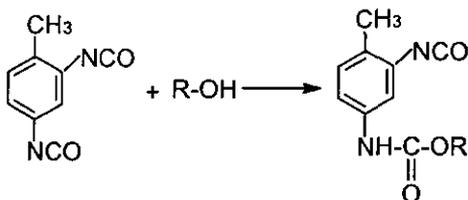
El número de grupos carboxilo en un poliol es determinado por valoración directa en una solución neutral de etanol y benceno (1:1) con solución acuosa de hidróxido de sodio 0.1N; especificando esto en mg equivalentes de KOH por gramo de poliol⁽³⁸⁾.

Mezclas de varios políoles se usan generalmente para el procesamiento de poliuretano en lugar de usar políoles individuales. Los políoles comerciales son mezclas de políoles.

2.3 Reactividad de los reactivos.

La reactividad de un isocianato depende de la estructura del resto de la molécula. La reactividad de los dos grupos isocianato para diisocianatos simétricos es el mismo, pero después un grupo isocianato a reaccionado, la actividad del otro grupo es ligeramente alterada. Estos diisocianatos simétricos planos muestran una graduación en la reactividad de ambos grupos isocianato.

En TDI, un grupo isocianato en la posición *para* es más reactivo que en la posición *orto*. Inicialmente, 2,4 TDI reacciona con alcoholes en la posición *para*:



La reactividad del grupo isocianato en la posición *orto* depende sobre el grupo metilo y el sustituyente en la posición *para* (el grupo metilo). Alterando el sustituyente en la posición 4 automáticamente altera la reactividad del grupo isocianato en la posición *orto*. En la Tabla 6 se muestran los valores de diferentes reactividades de dos grupos de isocianato en diisocianatos. La reactividad del grupo isocianato tiene valores altos en el comienzo de la reacción.

El incremento de temperatura causa un incremento en la proporción de la reacción y se compensa por la pérdida de reactividad durante la reacción. La elevación de temperatura, sin embargo no altera las reactividades relativas de los dos grupos isocianato en la molécula dada.

Tabla 6. Proporción relativa de reacción y energías de activación de la reacción de isocianatos con exceso de etanol en tolueno a 30°C ⁽³⁹⁾.

Isocianato	Proporción relativa de reacción		Energías de activación (kJ)	
	Grupo NCO- orto	Grupo NCO- para	Grupo NCO- orto	Grupo NCO- para
Isocianato benceno	14	-----	40	-----
2,4-Toluen-diisocianato	42	1.7	46	-----
4,4'-Dufenilmetano diisocianato	32	10	30	39
1,5-Naftalen-diisocianato	38	11	21	39
w-Toluen-diisocianato	1.4	-----	30	-----
w-w'-m-xilen-diisocianato	2.8	1.1	53	50
w-w'-p-xilen-diisocianato	2.5	1.3	58	47
5-Terbutil-w,w'-m-xilen-diisocianato	2.7	1.0	49	50

En el comienzo de la reacción, la graduación en reactividad origina que reaccione solamente un lado de el componente de isocianato ; sin embargo ligeramente el incremento en la viscosidad ocurre gradualmente. En MDI, la graduación en la reactividad de grupos isocianato es duramente notable, en 2,4-TDI este es completamente alto (diferencia en reactividad es 1:25).

El logaritmo de la concentración de isocianato sin reaccionar contra el tiempo de reacción resulta una línea recta^(31,40), esta es una reacción de segundo orden (para reacción en solventes). Sin embargo, la dependencia no es lineal sobre una escala logarítmica. La desviación de la línea recta es por el TDI que por el MDI.

Las reactividades de alcoholes primarios son substancialmente altas que la de los alcoholes secundarios. Los alcoholes terciarios reaccionan muy lentamente y tienden a descomponerse formando olefinas.

En polioles o en mezclas de polioles teniendo grupos con diferentes reactividades, el grupo hidróxilo primario es el primer grupo a reaccionar⁽⁴¹⁾.

Estos pueden ser usados controlando toda la reacción. Por instancia si una mezcla de un reactivo débil, cadena larga de un polioliol y butanodiol son usados, el butanodiol reacciona primero formando segmentos rígidos. La cadena larga del polioliol reacciona lentamente y el resultado en segmentos con un bajo número de grupos uretano (segmento elastómero). Algunas reactividades relativas de alcoholes para isocianatos se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Reactividades relativas de alcoholes para los isocianatos.⁽⁴²⁾

Alcohol	Reactividad relativa
Metanol	1.2
1-Butanol	1.4
Alcohol isopropílico	0.6
Monoetilenéter de etilenglicol	0.14

2.4 Proporción de polioliol y poliisocianato.

En teoría, una mezcla de resina en cantidades equimolares de grupos hidróxilo e isocianato da un polímero.

Para la manufactura de poliuretanos elastómericos, solamente un ligero exceso de isocianato es usado. Un pequeño porcentaje de entrecruzamiento es característica de los poliuretanos elastómericos.

Un exceso de isocianato puede guiar a la reacción y dar formación a un alofanato (ver ecuaciones de la Tabla 3), resultando en adición un entrecruzamiento. Esto es importante, adherirse a una proporción exacta de componentes y un ligero exceso de isocianato (1%) es necesariamente para contaminantes que pueden reaccionar con el isocianato. El uso de cantidades molares de isocianato y de grupos hidróxilo es muy efectivo y resulta el poliuretano con un muy alto peso molecular. Un exceso de 3 -10 % en mol de isocianato es necesario para la manufactura de poliuretano rígido (poliuretano espuma rígida). Algunos grupos isocianato no usados por el lado de las reacciones durante el proceso de manufacturación son convertidos por agua que penetra al artículo dentro de ureas y aminas.

Mezclas de resinas que usan un catalizador para grupos isocianato ciclotrimerizado e isocianurado es capaz de manejar alguna cantidad de exceso de isocianato. El exceso de isocianato reacciona simultáneamente en la síntesis.

La proporción de dos reactivos es definida como la cantidad molar de grupos isocianato como un porcentaje de la cantidad molar de grupos hidróxilo. El procedimiento del polímero es capaz de calcular la proporción de polioliol a poliisocianato (si este no da por la manufactura de los materiales), por uso de números OH y la cantidad restante de isocianato en poliisocianato. El siguiente es una regla de dedo⁽³⁴⁾.

- Un polioliol contiene 0.0303% en peso de grupos OH por unidad de números OH.

- Una unidad OH requiere 0.075 g de grupos NCO para una mezcla equimolar.

Esto sigue para dar la fórmula para conocer la cantidad de poliisocianato (que contiene X gramo % de CO) que es:

$$\text{cantidad requerida} = \frac{7.5 \cdot \text{número de OH}}{X\% \text{ en peso NCO}} \left(\frac{\text{g de Poliisocianato}}{\text{g de poliol}} \right)$$

de poliisocianato.

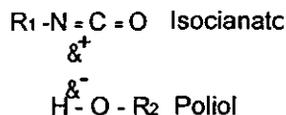
Si otras características de números pueden ser usadas, la cantidad requerida de isocianato (en gramos) puede ser multiplicada por:

$$\text{CN}/100$$

2.5 Catalizadores para la formación de poliuretano.

Una mezcla de poliisocianato puro y poliol puro reaccionan muy lentamente. Las reacciones sin catalizador son demasiado lentas para la manufactura de partes hechas de poliuretano; de aquí el uso de catalizadores.

Los poliuretanos son formados por la adición de un átomo de oxígeno cargado negativamente del poliol sobre el átomo de carbono del grupo isocianato que contiene una carga parcial positiva.

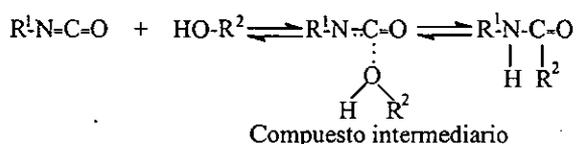


Una formación rápida de uretano es el resultado de las partículas cargadas altamente positivas o negativas.

Dos grupos de catalizadores (aceleradores) pueden acelerar la formación del poliuretano:

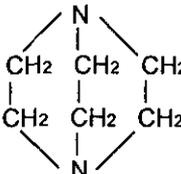
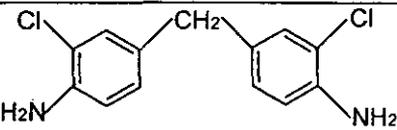
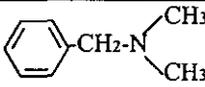
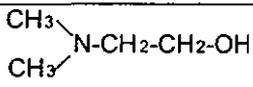
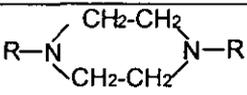
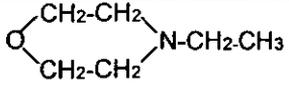
- Catalizadores básicos.
- Compuestos metálicos.

Un resultado del efecto de los catalizadores básicos puede ser la promoción de transferencia al N del isocianato a través de un hidrogeno del alcohol:



Algunos catalizadores básicos están incluidos en la Tabla 4. Bases amino terciarias actúan como catalizadores. En adición los catalizadores son incorporados dentro del polímero continuo como un grupo amino u otro grupo funcional. Si la molécula acelerada tiene más que un grupo que es capaz de reaccionar con isocianato, entonces el catalizador puede también actuar como agente de entrecruzamiento. La etilendiamina es un catalizador muy efectivo que es incorporado dentro del polímero. En los grupos urea la etilendiamina es capaz de actuar como un acelerador.

Tabla 4. Catalizadores básicos para la síntesis de poliuretano.

FORMULA	NOMBRE
	Trietilendiamina (DABCO)
	4,4'-Metilenbis(2-cloroanilina)
	Dimetilbencilamina
	Dimetilaminoetanol
	Piperazina
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Etilendiamina
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Trietilentetramina
	Etilmorfolina

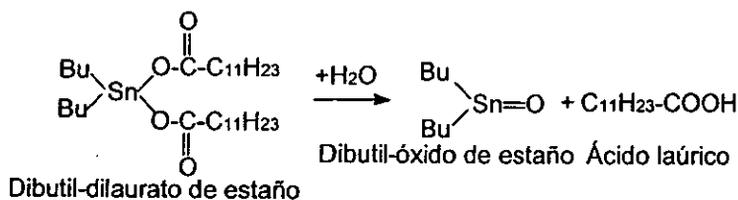
Compuesto orgánico conteniendo estaño (por ejemplo dibutil dilaurato de estaño) es el catalizador de metal más importante usado en la formación de poliuretano. Este difiere de los catalizadores básicos por tener una actividad alta substancialmente.

Un mecanismo posible es la formación de un complejo consistiendo de un catalizador y de un grupo isocianato, donde el grupo isocianato muestra una actividad alta substancialmente⁽⁴³⁾. Unos catalizadores conteniendo un metal son listados en la Tabla 5.

Tabla 5. Catalizadores de metal para la formación de poliuretano.

FORMULA	NOMBRE
$C_4H_9-SnCl_3$	Butil-cloruro de estaño
$SnCl_2$	Cloruro de estaño II
$Sn (C_7H_{15}-COO)_2$	Octoato de estaño
$Sn [CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COO]_2$	Oleato de estaño
$(C_4H_9)_4Ti$	Titanato de tetrabutilo
$FeCl_3$	Cloruro férrico
$SbCl_3$	Cloruro de antimonio III
$Co \begin{array}{c} O \\ \\ (O-C-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-etilhexoato de cobalto

Catalizadores de metal conteniendo cadenas largas de ácidos carboxílicos tienen la desventaja de ser hidrolizadas por trazas de agua presentes en el polio⁽⁴⁴⁾.



Mezclas de polioli y catalizador tienen limitada su vida media a causa de sensibilidad a la hidrólisis. Desde que los mecanismos son diferentes para catalizadores básicos y de metal, esto es posible usando ambos catalizadores simultáneamente, resultando un efecto sinérgico. Algunas veces esto es necesario por la lenta formación de uretano en la síntesis de poliuretano.

Inhibidores para esta reacción son compuestos ácidos como el ácido fosfórico, haluros ácidos orgánicos, o ácidos débiles como el ácido benzoico⁽³¹⁾. Sus efectividades son debido a la neutralización de grupos alcalinos que exhiben actividad catalítica. Inhibiendo la formación de uretano resulta en gran libertad en el procesamiento de resinas.

2.6 Reacciones de curado.

En un sistema adiabático la conversión de un reactivo reaccionable es fácil por medio de un monitor midiendo la temperatura. El calor de reacción es proporcional a la cantidad de grupos convertidos.

En práctica, sistemas adiabáticos no son aprovechables. Desde que la estructura de la espuma reduce la conductividad térmica, aproximadamente en condiciones adiabáticas previa para reacciones que toman lugar en centro del artículo durante la manufactura de la espuma. La conductividad térmica es alta en el interior de las capas en los bordes de las formas integrales y un largo porcentaje del calor de reacción es perdido en los alrededores⁽⁴⁵⁾.

La formación del poliuretano o el decrecimiento en la concentración de isocianato puede ser determinada en moldes de prueba por espectroscopia de infrarrojo en combinación con una reflexión total atenuada (ATR), una nueva técnica⁽⁴⁶⁾.

En este artículo se muestra por medio de gráficas el cambio de temperatura y el decrecimiento en la concentración de isocianato en diferentes capas internas en el molde de pruebas. En el que el cambio en temperatura es prácticamente cero en la capa cerrada a la pared del molde, pues más del calor es absorbido por el mismo molde. Sobre el otro lado, el polímero en el centro del molde alcanza altas temperaturas dependiendo sobre la reacción exotérmica de la resina y la temperatura de las paredes del molde. Sobre la superficie del molde la reacción química ocurre lentamente por la baja temperatura; en la parte más interior del molde, que es bastante caliente, la conversión de grupos isocianato toma lugar rápidamente.

En el comienzo de la reacción, la viscosidad de las resinas incrementa lentamente.

El incremento de la viscosidad depende no solamente sobre el tipo de material base, pero también sobre la temperatura de la masa del polímero. El módulo es un propio parámetro usado a describir el grado de curación después la resina empieza a gelar.

El calor de reacción es una función de la concentración de grupos reactivos en la resina. Esto es aproximadamente 105 kJ por mol de NCO (para cantidades equimolares de NCO y OH) sobre el promedio^(46,47).

También el volumen de contracción durante la reacción es proporcional a la concentración de grupos convertidos. Esto es altamente para polioles con un alto número de OH y compuestos de isocianato con un alto porcentaje de grupos isocianato.

La reacción de fenil isocianato con etanol forma fenil etil uretano este acompañado por 10.7 % de volumen de contracción. La contracción es 6.1 % ⁽⁴⁸⁾ durante la síntesis de poliuretano de diisocianato conteniendo 28 % (en peso) de NCO y un polioliol con un índice de OH de 500.

En la práctica la reacción causa contracción durante la síntesis de poliuretano, esta no es importante. El largo porcentaje de la contracción sucede en un tiempo cuando el polímero es plástico suave, dado que el entrecruzamiento (que es la fijación de moléculas), toma lugar en un alto grado de conversión solamente. La contracción es fácilmente compensada por la presión de espumado. Después de la forma geométrica de la parte es colocada, la contracción causada por la reacción es insignificante, esta cantidad de contracción es adicionada al encogimiento térmico.

El total de desviación de la figura fabricada, del tamaño del molde depende de tres factores:

- La contracción causada por la reacción.
- La contracción térmica.
- Contracción por la post-curación.

Para plásticos espumados, la contracción causada por la reacción es el más significativo de estos factores⁽⁴⁹⁾.

El bajo ascenso en la viscosidad en el comienzo de la formación de poliuretano es ventajoso para la formación de espuma.

La temperatura sube rápidamente que la viscosidad. El calor de reacción puede ser usado para evaporar un agente volátil, y el flujo de aire espumoso llena el molde más enredado.

Un caso excepcional, un pronto pero limitado incremento en la viscosidad es necesariamente en el principio de la reacción de curación en orden, obteniendo la mejor estructura de la espuma. Esto es acompañado por el uso de diaminas con cadenas cortas, como son la etilendiamina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$). El grupo amino reacciona rápidamente con isocianato que con grupos hidróxilo; La cadena corta de la diamina (propagador de cadena) es fácilmente usada y urea, estas incrementan la viscosidad de la resina. Una cantidad de 0.1% - 1% en peso de etilendiamina es bastante efectivo el incremento de la viscosidad.

“CAPITULO 3”

PROPIEDADES MECÁNICAS

PROPIEDADES MECÁNICAS PARA LOS POLIURETANOS.⁽⁵⁰⁾

3. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas consisten en determinar el grado de resistencia que presenta la muestra de plástico al doblarse. Dependiendo de su comportamiento, se clasifican en tres grupos:

- Plásticos Rígidos
- Plásticos Semirrígidos
- Plásticos Flexibles

a) Plásticos Rígidos.

Un plástico rígido es aquel que al intentar doblarlo se rompe. El poliestireno cristal, el poliestireno medio impacto y el poliestireno expansible, son ejemplos típicos de materiales altamente rígidos, también el acrílico y el copolímero de estireno-acrilonitrilo, aunque en algunas ocasiones pueden ser modificados al impacto y entonces, presentar mayor resistencia a la ruptura.

b) Plásticos Semirrígidos.

Los plásticos semirrígidos presentan oposición al doblado e incluso algunos pueden llegar a romperse.

Este grupo abarca a los plásticos que presentan buenas propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, dureza y tenacidad. Tal es el caso del ABS, poliestireno alto impacto, PVC rígido y los denominados plásticos de ingeniería como el policarbonato, nylon 6, nylon 66,

poliéster termoplástico, poliacetales y polietileno de ultra peso molecular.

La diferencia consiste en que los primeros cuando se intenta flexionarlos se fraccionan inmediatamente, y los plásticos semirrígidos soportan ser flexionados y pueden o no mostrar fractura.

c) Plásticos Flexibles.

A diferencia de los plásticos rígidos y semirrígidos, los plásticos flexibles no presentan ninguna oposición a ser doblados, e incluso es posible torcerlos sin que muestren ruptura.

La mayoría de los plásticos flexibles como los polietilenos de alta y baja densidad, hule termoplástico entre otros, tienden a recuperar su forma original debido a su memoria plástica, sin embargo, el copolímero de estireno-butadieno carece de esta propiedad, por lo que al doblarlo, no recupera su forma original, aunque se trate de un material flexible.

Una prueba consiste en presionar la pieza, intentar rayarla o bien cortar una laja de la superficie con una navaja. Cuando esto resulta fácil, entonces se trata de un material flexible ya que estos materiales presentan una baja dureza superficial. Si el corte resulta difícil y el material únicamente se desbasta seguramente pertenece a un plástico semirrígido o incluso rígido.

Propiedades Mecánicas

Rígidos	Flexibles
Poliuretano espuma Rígida	Poliuretano Espuma Flexible
	poliuretano Termoplástico

3.1 Poliuretano Espuma Rígida.

Descripción.

La espuma rígida de Poliuretano pertenece a la familia de los termofijos. Se obtiene a partir de polioles que presentan un número OH entre 180 y 240 e isocianatos del tipo TDI y MDI.

El freón 11 se utiliza como agente espumante y éste junto con otros aditivos le confieren a la espuma sus elevadas propiedades de aislamiento térmico.

Su presentación comercial es en la forma de un sistema en cuya parte A existirá el polirol con todos los aditivos y en la parte B el isocianato. Este material se transforma en máquinas de baja presión y aspersión.

Propiedades:

Estas espumas se caracterizan por su alto poder de aislamiento térmico, su elevada resistencia a la compresión y su buena resistencia a la interperie cuando son laqueadas.

Su color natural es amarillo paja, pero se pueden pigmentar de cualquier otro color, aunque no se recomienda por que el pigmento puede inhibir la reacción. Su densidad varía desde 0.050 hasta 0.10 gr/cm³. Cuando se labora en forma de espuma moldeada, logra presentar dureza tan elevada como la madera y excelentes propiedades de resistencia al impacto, a la tensión y a la flexión.

Aplicaciones.

Este tipo de espuma se emplea principalmente como material de aislamiento térmico, en rellenos de paneles que funcionan como frigoríficos, paredes para construcciones prefabricadas, impermeabilizaciones de techos, muebles, piezas imitación madera, en el empaque de piezas robustas que requieran de una protección en su transporte.

3.2 Poliuretano Espuma Flexible.

Descripción.

La espuma flexible de poliuretano pertenece a la familia de los termofijos. Se obtiene a partir de un polioliol de número OH entre 50 y 200 e isocianatos del tipo TDI o MDI.

Se caracteriza por que emplea como agente espumante el agua y cuando se requiere mayor resiliencia se le agrega butanodiol.

Su presentación comercial es en forma de un sistema que lo integran la parte A, que incluye al polioliol y una serie de aditivos y la parte B, que es el isocianato.

Este material se transforma en máquinas de alta y baja presión por aspersión.

Propiedades:

Las espumas, por el hecho de ser materiales celulares presentan una elevada resistencia a la compresión, bajo peso, buena resistencia al impacto, a la tensión y a la flexión.

Su densidad varía desde 0.017 gr/cm^3 cuando se realiza un espumado libre, hasta 0.070 gr/cm^3 , cuando se trata de una espuma moldeada.

Su color natural es blanco aunque tiende a tomar un color amarillo cuando se expone a los rayos ultravioleta.

Aplicaciones.

Este plástico tiene sus mayores aplicaciones en colchones, bajo alfombras, asientos para muebles y para la industria automotriz, empaque de artículos frágiles y en la industria del vestido.

3.3 Poliuretano Termoplástico.

Descripción.

Es un material de comportamiento similar al hule. Difiere del Poliuretano termofijo en que es reciclable y se puede procesar por inyección, extrusión y soplado en máquinas convencionales.

Comercialmente se encuentra en forma de pellets, cuyo color natural es traslúcido aunque se pueden pigmentar de cualquier color.

Se obtienen diversos grados a partir de polioles del tetrahidrofurano y de isocianatos alifáticos.

Propiedades:

Presenta alta tenacidad, gran resistencia al impacto y a la abrasión superior a cualquier otro plástico. su excelente flexibilidad a bajas temperaturas evita el craqueo en aplicaciones sujetas a temperaturas bajo cero. Tiene buenas propiedades de dureza, resiliencia, resistencia al ozono, a la humedad y es inocuo.

Aplicaciones.

Por sus características de elastómero se emplea para defensas de automóviles, fuelles, suelas de zapatos, botas para hielo, películas para laminación con textiles, recubrimientos de cables y mangueras. Una de las aplicaciones es la fabricación de cribas y cuerpos de ciclones, debido a su elevada resistencia a la abrasión.

En medicina se emplea en arterias artificiales y válvulas para corazón.

3.4 Pruebas Mecánicas.

Resistencia a la Tensión⁽⁵¹⁾.

Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a un estiramiento. La fuerza nominal al esfuerzo, está definida por la fuerza de tensión por unidad de área.

Método:

Se aplica una fuerza en un extremo de la probeta, la cual se estira hasta llegar a su ruptura.

El método que se utiliza para llevar a cabo esta prueba está regida por las normas ASTM D638 ⁽⁵¹⁾, ISO 527, DIN 53 455, y se podría partir de las velocidades siguientes: 0.2, 0.5, 2 ó 20 pulg/min. Dependiendo de esta velocidad difieren los valores resultantes de la prueba.

Aplicación:

Esta propiedad es requerida para cintas, hilos, piezas de sujeción y engranes. También se aplica en películas y láminas que serán termoformadas. Los valores altos indican gran resiliencia de los plásticos a fracturarse.

Resistencia a la Tensión.

Plástico	Intervalo Kg/cm ²	Promedio Kg/cm ²
Poliuretano Espuma Rígida	1 492	247
Poliuretano Espuma Flexible	1 11	6
Poliuretano Termoplástico	140 600	370

Elongación.

Definición.

Es la máxima extensión que alcanza una probeta, hasta llegar al momento de su ruptura, después de someterlo a un estiramiento.

Método:

Se coloca la probeta sujetándola por los extremos y se estira hasta provocar la ruptura, debe medirse la distancia central al inicio y al final de la prueba.

Se reporta el porcentaje de estiramiento de la muestra, la cual está regida por la norma ASTM D638, ISO 527, DIN 53 455.

Aplicación:

Es una medida del grado de estiramiento de los plásticos usados en cintas, hilos, películas o para el termoformado de láminas que requieren gran profundidad, a valores altos existe gran estiramiento.

Elongación a la Ruptura.

Plástico	Intervalo %	Promedio %
Poliuretano Espuma	80	100
Flexible	120	
Poliuretano	10	330
Termoplástico	650	

Resistencia a la Compresión.

Definición:

Es la propiedad que presentan todos los plásticos a oponerse a una fuerza que los presiona o comprime hasta obtener su grado de ruptura o deformación. La fuerza de compresión de un material es calculada en Kg/cm² requeridos para la ruptura de la pieza o la deformación de la misma.

Método:

Se coloca la probeta en una prensa que estará ejerciendo una presión constante y a su vez se registrará el valor de la carga hasta el momento de su ruptura o deformación.

La prueba está regida por la norma ASTM D695, ISO 604 y DIN 53 454.

Aplicación:

Dicha prueba indica las cargas que soportan los plásticos antes de deformarse. Esto se aplica a losetas y pisos, muebles, tuberías enterradas y contenedores, los valores altos indican gran resistencia a la compresión.

Resistencia a la Compresión.

Plástico	Intervalo Kg/cm ²	Promedio Kg/cm ²
Poliuretano Espuma Rígida	0.7 703	352
Poliuretano Espuma Flexible	0.01 0.03	0.02
Poliuretano Termoplástico	1200 1600	1400

Resistencia a la Flexión y Módulo de Flexión⁽⁵²⁾.

Definición:

La resistencia a la flexión es la propiedad que tiene los materiales plásticos de soportar un esfuerzo sobre ellos antes de doblarse.

El módulo de flexión es la rigidez que presentan los plásticos.

Método:

Una probeta es colocada sobre dos soportes, y con una carga aplicada en el centro se estará flexionando la muestra hasta que ocurra la ruptura. Este método generalmente es aplicado a materiales rígidos y semirrígidos, sin embargo para plásticos flexibles se considera su resistencia a la flexión cuando éstos se han deformado un 5% después de aplicar la carga.

El módulo de flexión se determina calculando la relación entre el esfuerzo aplicado y la flexión alcanzada antes de fracturarse la probeta.

La prueba está regida por las normas ASTM D790, ISO 178, DIN 52 452.

Aplicación.

Con altos valores de resistencia a la flexión y módulo de flexión se tienen plásticos que soportan grandes cargas y además son rígidos, características necesarias para su aplicación en la fabricación de carcasas de aparatos electrodomésticos, instrumentos, estuches y otros más.

Para el caso de aplicaciones que se requiera flexibilidad como suelas de tenis, mangueras y empaques de cancelería entre otros, son requeridos bajos valores de módulo de flexión.

Resistencia a la Flexión.

Plástico	Intervalo %	Promedio %
Poliuretano	50	325
Termoplástico	600	

Modulo de Flexión.

Plástico	Intervalo %	Promedio %
Poliuretano	700	4900
Termoplástico	9100	

Resistencia al Impacto IZOD con Muesca.

Definición:

Es la propiedad que presentan los plásticos a resistir un golpe o prolongar una fractura al estar sujeto un extremo de la muestra.

Método:

La probeta con muesca se coloca sujetándola por un extremo y se le golpea con un péndulo en el lado donde se ha hecho la ranura, determinando así, la fuerza necesaria para romper la probeta. Esta prueba esta regida por las normas ASTM D256-A, ISO 180.

Aplicación:

Es una prueba donde se determina la resistencia a los golpes o impactos que soportarán los plásticos, sobre todo cuando el golpe se realiza en un extremo del producto. A valores altos es mayor la resistencia de los plásticos. Algunas aplicaciones donde se requiere resistencia al impacto son cajas de refresco, contenedores industriales, equipos de seguridad como paneles, cascos, lentes, carcazas de máquinas de escribir y teléfonos.

Resistencia al Impacto Charpy.

Definición:

Es la característica que presentan los plásticos a resistir un golpe sujetándose por los dos extremos de la muestra o probeta.

Método:

Se sujeta la probeta por los extremos, quedando la muesca o ranura del lado contrario a donde recibirá el impacto del péndulo, en la carátula se hará la medición de la energía necesaria para romperla, la prueba se rige por las normas ASTM D256-B, ISO 79, DIN 53 453.

Aplicación:

Esta prueba es adecuada para evaluar la resistencia a los golpes o impactos de carcasas de radios, licuadoras, instrumentos de medición, teléfonos y otros más.

Dureza Rockwell.**Definición:**

Es la resistencia que presentan los plásticos a ser mellados o rayados sobre su superficie.

Método:

Se coloca la muestra o probeta bajo una esfera de acero de diámetro y peso calibrado, dejándose caer sobre la muestra. De esta forma deja una marca sobre de ella y de acuerdo a la penetración que deja la esfera será calculada su dureza. este método es regido por las normas siguientes. Rockwell ASTM D 785, ISO 2039; Shore ASTM D2240, ISO 868; Din 53 505; Barcol ASTM D2583.

Aplicación:

Esta prueba indica que tan fácil o difícil se rayan las piezas de material plástico.

Los valores altos se refieren a los plásticos difíciles de rayar en su superficie, lo cual es necesario para carcazas de aparatos, paneles y artículos de decoración. Los valores bajos se presentan por lo general en materiales muy flexibles, como suelas de tenis, recubrimiento de alambre, cable y sellos.

Dureza Rockwell.

Plástico	Intervalo KJ/m ²	Promedio %
Poliuretano Espuma	10 shore A	10 shore A
Flexible	90 shore D	90 shore D
Poliuretano	65 shore A	65 shore A
Termoplástico	80 shore D	80 shore D

“CAPITULO 4”

PARTE EXPERIMENTAL

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE LA MBOCA EN EL POLIURETANO.

4.1 REACTIVOS.

Las materias primas que se necesitan para la síntesis de la Metilénbis(2-cloroanilina) ($C_{13}H_{12}N_2Cl_2$), son formaldehído (37%) (HCHO) (JT. Baker) y 2-cloroanilina (98%) ($C_6H_4NH_2$) (Aldrich Chemical Co.).

Disolventes: Ácido clorhídrico (37%) (HCl), clorobenceno (C_6H_5Cl) (99.5) (JT. Baker), agua destilada.

Así también hidróxido de sodio (98%) (NaOH) (JT. Baker). Para otra reacción se utiliza anilina (99%) ($C_6H_5NH_2$) (JT. Baker). Todas las materias primas son grado reactivo y se utilizaron sin purificación alguna. También se utilizó silicón (Poliformas plásticas) para hacer el molde para las pruebas mecánicas.

La materia prima que se utiliza para la preparación de las muestras para las pruebas mecánicas es un poliuretano de vaciado (Mezcla de 2,4- y 2,6-Toluen-diisocianato) (Química Industrial y Mantenimiento).

4.2 EQUIPO.

Para la síntesis de la MBOCA.

- Reactor de vidrio de 4 bocas de 1000 ml.
- Embudo de adición de 50 ml.
- Refrigerante de vidrio.
- Termómetro de $-10^{\circ}C$ a $220^{\circ}C$.
- Agitador mecánico.
- Recirculador enfriador (Cole-Palmer-Polystat).

- Rotavapor Caframo Modelo V V2001.

Para el análisis de la MBOCA.

- Espectrofotómetro Nicolet 510 P.
- Espectrofotómetro de masas JEOL JMS-AX505HA.
- Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear VARIAN: GEMINI 200 MHz.

Para la determinación de las pruebas de resistencia a la tensión y a la flexión.

- Máquina universal INSTRON modelo 1125.

4.3 SÍNTESIS DE LAS AMINAS⁽⁴⁾.

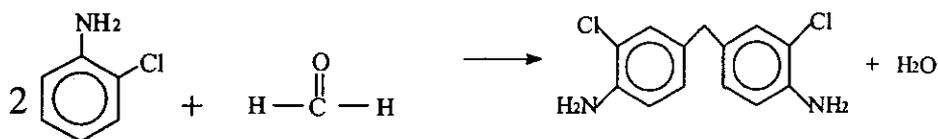
En un reactor de vidrio de cuatro bocas de 1000 ml se colocaron 0.157 moles de clorobenceno, 0.555 moles de agua, 0.080 moles de 2-cloroanilina y 0.322 moles de ácido clorhídrico. Ver FÍGURA 1.

En un embudo de adición colocado en una de las cuatro bocas del reactor se colocaron 0.144 moles de formaldehído, en las tres bocas restantes se colocaron un termómetro de -10°C a 220°C , un agitador mecánico y por último un refrigerante para mantener la solución a reflujo, unido a una trampa de humedad. La reacción se lleva a cabo a 60°C con agitación constante.

En un intervalo de 2.5 horas se agregaron los 0.144 moles de formaldehído contenidos en el embudo de adición. Al término de este, se elevó la temperatura a 85°C y se mantuvo la agitación constante durante 5 horas.

Al transcurso de este tiempo se utilizó una solución de NaOH al 40% en peso para bajar la acidez de la solución hasta un pH = 8. Se obtiene la formación de dos fases, una orgánica y una acuosa. La fase orgánica se separa de la fase acuosa y se lava con agua caliente. Lavada la fase orgánica se coloca en el rotavapor para destilar el disolvente retenido en esta fase y al final de la destilación se obtiene una masa viscosa de color café oscuro, esta masa viscosa se secó a temperatura ambiente, dando un sólido de color canela claro el cual se paso a molienda para así obtener un polvo y poder realizar las pruebas correspondientes.

REACCIÓN:



ESQUEMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LLEVAR ACABO LA PRODUCCIÓN DE LA MOCA.

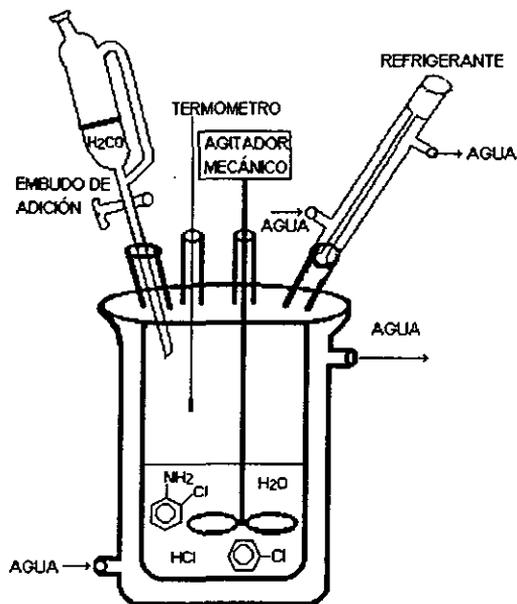


FIGURA 1.

Para la síntesis de la 4,4'-Metilénbis(anilina) se siguió el procedimiento anterior, nada más que se cambia la 2-cloroanilina por anilina.

Análisis de las diaminas.

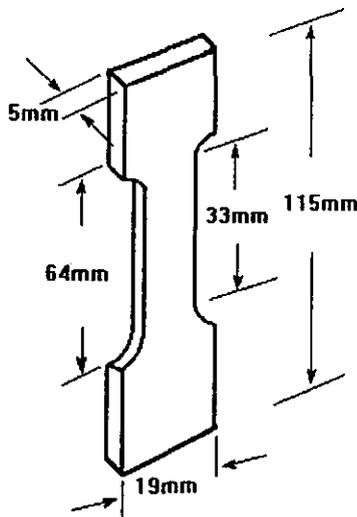
El producto obtenido experimentalmente de la primera síntesis, presenta el intervalo de fusión (98°C - 107°C). La Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H) a 200 Mhz, así como la espectroscopia de infrarrojo (espectrofotometro Nicolet 510 P) y la espectrometría de masas del compuesto, lo cual con estos espectros

se comprueba que el producto obtenido es la 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina) ó MBOCA.

4.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LAS PRUEBAS MECÁNICAS DE RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y A LA FLEXIÓN.

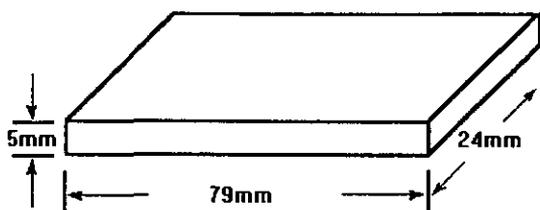
DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS.

Para determinar la resistencia a la tensión deben utilizarse muestras conforme lo marca norma ASTM D638. Para nuestras muestras la velocidad de prueba es de 50.8 mm/min y las dimensiones de dichas probetas son mostradas en la siguiente figura:



Dimensiones de la probeta

Para determinar la resistencia a la flexión deben utilizarse muestras conforme lo marca la norma ASTM D790. Para nuestras muestras la velocidad es de 1.5 mm/min y las dimensiones de dichas barras son mostradas en la siguiente figura:



Dimensiones del bloque rectangular.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

La materia prima que se utilizó para la preparación de las muestras fue un poliuretano de vaciado (Mezcla de 2,4- y 2,6-Toluen-diisocianato) (Química Industrial y Mantenimiento). Los moldes utilizados se fabricaron con silicón (Poliformas Plásticas).

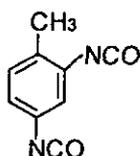
Las muestras de poliuretano se prepararon según la proporción con la que se utiliza la MBOCA importada de Japón, de acuerdo con la información de Química Industrial y Mantenimiento: Por cada 100g de poliuretano de vaciado, se agrega un 18.8% de 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina).

Una vez obtenida la mezcla del poliuretano y la 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina) en caliente ($T= 90-100^{\circ}\text{C}$) se vaciaron al molde y se dejaron en la estufa a una $T= 130^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, una parte de

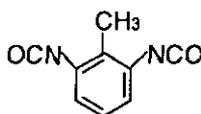
estas muestras fueron preparadas con MBOCA de Japón y otras con MBOCA sintetizada en el laboratorio para su comparación.

Reacción de la mezcla de 2,4- y 2,6-Toluen-diisocianato, polipropilenglicol con la 4,4'-Metilénbis(2-cloroanilina) en la preparación de muestras para las pruebas mecánicas.

A. ISOCIANATO

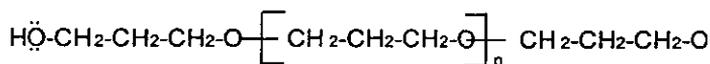


2,4-Toluen diisocianato



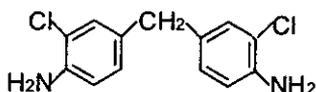
2,6-Toluen diisocianato

B. POLIOL



Polipropilenglicol

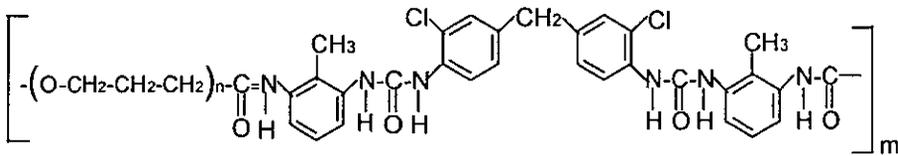
C. EXTENDEDOR DE CADENA



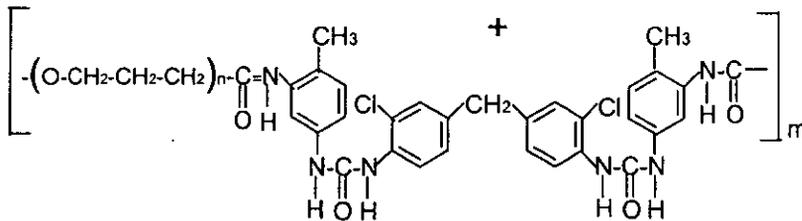
4,4'-Metilénbis(2-cloroanilina)

(MBOCA)

Estructura química:



Isómero de 2,6 TDI



Isómero de 2,4 TDI

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y A LA FLEXIÓN^(51,52).

El método que se utiliza para llevar a cabo la prueba de resistencia a la tensión esta regida por la norma ASTM D638. "Método estandar para determinar las propiedades de tensión en plásticos" y para la prueba de resistencia a la flexión esta regida por la norma ASTM D790. "Método estándar para determinar las propiedades de flexión de plásticos reforzados y no reforzados".

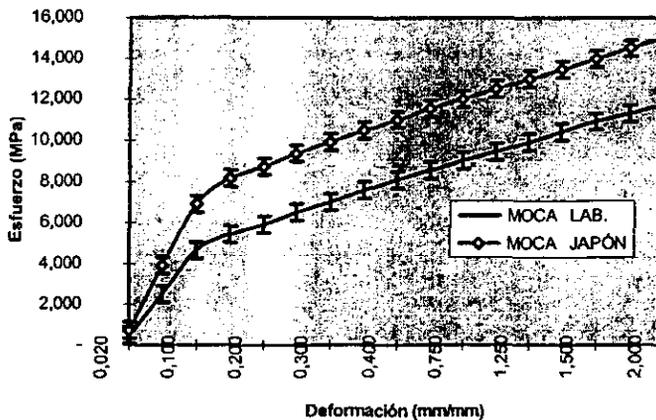
4.5 RESULTADOS.

El total de muestras de poliuretano analizadas fue de 60 de las cuales 30 fueron para la prueba de resistencia a la tensión, divididas en dos partes, 15 muestras contenían 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina) importada de Japón y las otras 15 contenían 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina) sintetizada en el laboratorio. Las 30 muestras de poliuretano se encuentran en un límite de confianza de:

LC= LARGO X ANCHO X ESPESOR (mm)

LC= 33 ± 0.50 X 6 ± 0.15 X 5 ± 0.20

Gráfica de esfuerzo vs deformación de la prueba de resistencia a la tensión.



Gráfica 4.1

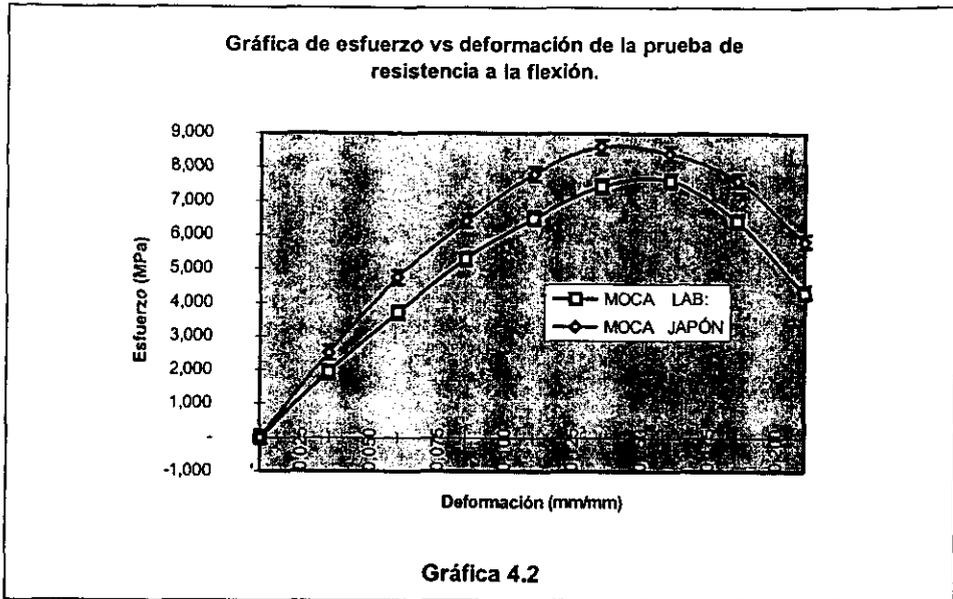
Los resultados obtenidos para la prueba de resistencia a la tensión con la Mboca de Japón y la sintetizada en el laboratorio se muestran en la Gráfica 4.1 de donde se puede observar que el valor promedio al esfuerzo a la tensión para las muestras de Moca sintetizada en el laboratorio es de 11.05 ± 0.33 MPa con una deformación promedio de 2.05 ± 0.32 mm/mm y para las muestras de Moca importada es de un valor promedio al esfuerzo a la tensión de 15.61 ± 1.23 MPa con una deformación promedio de 3.15 ± 0.70 mm/mm.

Tomando como referencia los valores más altos como el 100 % que son los valores promedio de la mboca importada, podemos decir que el esfuerzo a la tensión promedio para las muestras de mboca sintetizada en el laboratorio se encuentran en un valor de 71 % y en un 65% a la deformación promedio. Los resultados obtenidos con las muestras de mboca sintetizada pueden mejorarse si se logra obtener un producto más puro, sin las pequeñas impurezas que se encontraron las cuales pudieron afectar en la preparación de las muestras con el poliuretano de vaciado.

Las otras 30 muestras de poliuretano fueron para la prueba de resistencia a la flexión, divididas en dos partes, 15 muestras contenían 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina) importada de Japón y las otras 15 contenían 4,4'Metilenbis(2-cloroanilina) sintetizada en el laboratorio. Las 30 muestras de poliuretano se encuentran en un límite de confianza de:

LC= LARGO X ANCHO X ESPESOR (mm)

LC= 79.00 ± 0.09 X 23.80 ± 0.16 X 4.67 ± 0.24



Los resultados obtenidos para la prueba de resistencia a la flexión con la Mboca de Japón y la sintetizada en el laboratorio se muestran en la Gráfica 4.2 de donde se puede observar que el valor promedio al esfuerzo a la flexión para las muestras de Mboca sintetizada en el laboratorio es de 7.11 ± 0.63 MPa con una deformación promedio de 0.15 ± 0.09 mm/mm y para las muestras de Mboca importada es de un valor promedio al esfuerzo a la tensión de 8.10 ± 0.68 MPa con una deformación promedio de 0.13 ± 0.08 mm/mm.

Tomando como referencia los valores más altos como el 100 %, se obtiene que los valores promedio más altos son el del esfuerzo a la flexión de la moca importada y la deformación promedio más alta fue la de la moca sintetizada, podemos decir que el esfuerzo a la flexión promedio para la muestra de moca sintetizada en el laboratorio se encuentra en un valor de 88 % y en un 81% la deformación promedio de la muestra de moca importada. Los resultados obtenidos pueden deberse a las pequeñas impurezas de la MBOCA que fue obtenida en el laboratorio.

“CAPITULO 5”

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

Se realizó la revisión hemerográfica sobre el tema de la MBOCA {Metilénbis (2-cloroanilina)}. Se proporciona una breve introducción sobre los poliuretanos y se da información sobre su toxicidad.

Se hizo un análisis sobre las posibles rutas de síntesis informadas en la literatura para proponer un procedimiento a seguir en México. La síntesis elegida fue la que tiene una ruta sencilla y con alto rendimiento para su reproducción (98.7%) y que puede llevarse a cabo en diferentes disolventes sin mucha variación en el rendimiento, esta es informada en una Patente Alemana registrada en el mes de octubre del año 1968.

Básicamente este producto químico es utilizado sobre todo para hacer productos de poliuretano y en el laboratorio es un compuesto modelo para estudiar los agentes carcinógenos.

Se realizó una prueba piloto de síntesis en el laboratorio y su uso para probar la efectividad como entrecruzante del producto crudo de la reacción. Resulto inferior en la calidad de sus características mecánicas en comparación con la sintetizada en Japón. Debido probablemente a las impurezas contenidas en nuestro producto. Se informan los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas realizadas.

Esta tesis espera ser de utilidad para las personas que utilicen la MBOCA y para los que decidan sintetizarla a escala industrial.

INFORMACIÓN MEDICA⁽¹⁹⁾.

1.- Cuando las pruebas requeridas bajo sección 5215(k)(2) revelan anomalías, las pruebas deben ser realizadas tan pronto como sea posible en el plazo de 30 días. Si las pruebas siguen siendo anormales, la consideración se debe dar a retirar al empleado del contacto con 4,4'-metilénbis(2-cloroanilina) mientras que se hace una examinación más comprensiva.

2.- Pruebas adicionales que pueden ser útiles:

a) Sistema Pulmonar.

1. Citología del esputo.
2. Broncoscopia con los lavados bronquiales para la citología y la biopsia del tejido fino.
3. Tomografía axial automatizada con o sin uso de una media del contraste.

b) Hígado.

- 1.- Exploración del hígado.
2. Biopsia percutánea del hígado.
3. Angiografía hepática.

c) Sistema Urinario.

1. Citología de la orina, espécimen de 24 horas.
2. Nitrógeno de urea de sangre (BOLLO).
3. Creatinina del suero.
4. Separación de la creatinina.
5. Renograma radiactivo.
6. Pielograma intravenoso.

7. Citoscopia con el pielograma retrógrado y/o la biopsia urinaria de la vejiga, según lo indicado.

8.- Biopsia renal percutanea.

d) Pechos.

1. Mamografía.

2. Biopsia de los pechos.

3. Toxicidad sabida de 4,4'-metilenbis(2-cloroanilina).

(a) Carcinoma pulmonar *

(b) Tumores malos del hígado*

(c) Carcinoma del pecho*

(d) Carcinoma de la vejiga urinaria*

(e) Irritación del riñón

(f) Metemoglobinemia*

* Observado en animales de experimento solamente.

4. Rutas de la absorción.

(a) Piel (primaria).

(b) Inhalación (secundaria).

(c) Ingestión (de menor importancia).

CÓDIGO DE REGULACIONES DE CALIFORNIA.⁽⁵³⁾

☉ Ordenes generales de la seguridad de la industria de california, título 8, sección 5215.

☉ Grupo 16. Control de sustancias peligrosas.

☉ Artículo 110. Agentes carcinógenos regulados.

Alcance y aplicación.

1.- El código de regulaciones establece los requisitos para el control de la exposición del empleado a la 4,4'-metilénbis(2-cloroanilina) MBOCA, registro No. 101144 del servicio de los extractos del producto químico.

2.- Esta sección se aplica a la fabricación, empaquetado, almacenaje, y uso de la MBOCA, pero no se aplica a:

a) Productos fabricados; o

b) El almacenaje o el transporte de MBOCA en envases sellados, intactos a excepción del etiquetado de envase bajo sección 5215(l)(4), señalar el uso bajo sección 5215(n)(1) y la preparación del plan de emergencia bajo sección 5215 (h)(4).

3.- Los requisitos de esta sección están conforme a las provisiones del acto ocupacional del control de los agentes carcinógenos de 1976 (código de salud y de seguridad, división 20, capítulo 2).

DEFINICIONES.

Persona autorizada. Cualquier persona autorizada específicamente por el patrón a dirigir o utilizar la MBOCA o a inscribir a un área controlada del acceso o a cualquier persona que entra a una área tal como un representante señalado de empleados con el fin de ejercitar una oportunidad de observar procedimientos que vigilan y que miden.

Jefe. El jefe de la división de la seguridad y de la salud ocupacionales, P. O. Box 420603, San Francisco, CA 94142.

Área controlada del acceso. Un área donde están restringidas y controladas la entrada y la salida con el fin de limitar la exposición ocupacional a la MBOCA.

Controles de la ingeniería. Métodos de controlar la exposición ocupacional a los materiales o a las condiciones perjudiciales por medio de la ventilación de extractor general o local, por la modificación de proceso o por el aislamiento o el recinto de la operación de producción del residuo peligroso o de la maquinaria de la salud. Los controles de la ingeniería no incluyen la protección personal del empleado.

Controles de la práctica del empleado. Métodos de controlar la exposición ocupacional a los materiales o a las condiciones perjudiciales por medio de los procedimientos escritos que especifican la dirección, la protección personal del empleado y la higiene personal.

Toxicología de las materias primas utilizadas para la producción de la MBOCA.⁽⁵⁴⁾

Clorobenceno:

Sinónimos	Monocloruro de benceno Clorobenzol Monoclorobenceno Cloruro de fenilo Purán	
Descripción	Líquido incoloro, refringente, inflamable, olor a almendras amargas.	
Contaminación	Impresos de colores Lacas Tintes Disolventes	
Concentración máxima permisible.	75 ppm en aire ppm = partes por millón	
Toxicidad	Absorción	Inhalación, Ingestión, Percutáneo.
	Patología	Irritante, depresivo del sistema nervioso central, Metahemoglobinemia.
	Signos y síntomas	Irritación de los ojos y piel, dolor de cabeza, somnolencia, espasmos musculares y cianosis.
	Test de diagnostico	Metahemoglobinemia, leucocitosis, ácido p-clorofenil-mercaptúrico en orina.

Toxicidad	Tratamiento	Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón en las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico, si se ha ingerido, seguido de un purgante salino, oxígeno si es necesario, sintomático y de fortalecimiento general.
	Secuelas	No se han descrito lesiones permanentes.
Medidas preventivas	Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con absorbente químico y guantes de goma.	

Formaldehído:

Sinónimos	Formalina, aldehído fórmico, metanal, aldehído metílico, oximetileno, paraform y paraformaldehído.	
Descripción	Gas incoloro, olor penetrante.	
Contaminación	Desinfectante, grabado del vidrio, agricultura, textiles, lacas, tintes, curtido, goma, plásticos, elaboración de cerveza, papel y tintas.	
Concentración máxima permisible	5 ppm en aire.	
Toxicidad	Absorción	Inhalación e ingestión.
	Patología	Irritante y necrosis local.
	Signos y síntomas	Locales: Conjuntivitis, quemaduras corneales, coloración parda de la piel, dermatitis: urticaria, erupción pustulovesicular.
		Inhalación: Rinitis, anosmia, faringitis, espasmos de la laringe, traqueítis, bronquitis, edema pulmonar, tos, constricción del pecho, disnea, dolor de cabeza, debilidad, palpitación, gastroenteritis. Ingestión: Quemaduras de la boca y esófago, náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, vértigo, inconsciencia, ictericia, albuminuria, hematuria, anuria,

Toxicidad		acidosis y convulsiones.
	Test de diagnóstico	Formaldehído en el aire espirado o en orina.
	Tratamiento	Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón en las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico, si se ha ingerido, empleando carbonato amónico al 1% y seguido de un purgante salino, oxígeno si se indica, sintomático y de fortalecimiento general.
	Secuelas	No se han consignado lesiones permanentes.
Medidas preventivas		Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con absorbente químico o con corriente de aire, trajes protectores de goma, reconocimientos frecuentes del personal expuesto para descubrir los primeros síntomas de irritación de la piel.

Ácido clorhídrico:

Sinónimos	Ácido clorhídrico, cloruro de hidrogeno y ácido muriático.
Descripción	Gas incoloro claro o líquido amarillento.
Contaminación	Limpieza de metales, refinería de azúcar de caña, limpieza con ácidos, recubrimientos electrolíticos, grabado, goma, plásticos, textiles y ataque de metales.
Concentración máxima permisible	5 ppm en aire

Toxicidad	Absorción	Inhalación e ingestión.
	Patología	Forma proteínatos ácidos.
	Signos y síntomas	<p>Locales: Conjuntivitis, necrosis corneal, quemaduras dérmicas.</p> <p>Inhalación: Rinitis, perforación del tabique nasal, erosión dental, laringitis, bronquitis, neumonía, dolor de cabeza y palpitación.</p> <p><u>Ingestión:</u> Quemaduras en la boca, faringe, esófago, estómago, salivación, náuseas, vómitos, hematemesis, perforación del tracto intestinal, escalofríos, fiebre, ansiedad, shock y nefritis.</p>
	Test de diagnóstico	No hay ninguno establecido.

Toxicidad	Tratamiento	Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón en las partes contaminadas del cuerpo, tratamiento ordinario de quemaduras, lavado gástrico, si se ha ingerido, con solución de bicarbonato sódico al 5% seguido de una instilación de gel de hidróxido de aluminio, se debe tener cuidado a causa de la formación de gases, oxígeno con el empleo de un aparato de respiración controlada; solución de bicarbonato sódico al 5% puede emplearse como un aerosol, además de broncodilatadores y descongestionantes, sintomático y de fortalecimiento general.
	Secuelas	No se han consignado lesiones permanentes.

LÍMITE PERMITIDO DE EXPOSICIÓN.⁽⁵⁵⁾

1.- La exposición a la 4,4'-metilénbis(2-cloroanilina) es controlada tal que la orina de ningún empleado debe de contener más de 100 microgramos (μg) de MBOCA por litro de orina.

2.- Las muestras de la orina no se reciben por requerimiento del jefe o por los representantes autorizados:

a) No expondrán a los empleados a una concentración media de 8 horas de MBOCA en el exceso de $10 \mu\text{g}$ por el metro cúbico de aire y,

b) No expondrán a los empleados a una concentración del techo en el exceso de $50 \mu\text{g}$ por metro cúbico de aire durante ningún período de 15 minutos y,

c) Las superficies accesibles que los empleados son probables en entrar en contacto en áreas controladas del acceso o áreas incontroladas durante su trabajo normal no excederán de $100 \mu\text{g}$ de MBOCA por 100 cm^2 de superficie. Para los propósitos reguladores, el promedio por lo menos de cinco muestras no debe exceder el medio por un factor de 10 o más o será rechazada como no siendo representativa.

EL VIGILAR.

1.- En el plazo de 30 días de la fecha eficaz de estándar, los patrones usando un kilogramo de MBOCA sin importar la concentración, la dilución o la forma a menos que sea premezclado congelado, en cualquier período de seis meses instituirán un programa para vigilar la contaminación y el análisis superficial de la orina.

2.- Todos los empleados autorizados que entran en una área controlada del acceso tendrán que realizarse el análisis de la orina.

Las muestras deben ser obtenidas cerca del extremo de la rotación del trabajo.

3.- a) Probarán a los empleados que niveles urinarios de MBOCA exceden con la gravedad específica ajustada a 1.024 por lo menos mensualmente hasta que 2 muestras consecutivas no tomadas en menos de 3 días aparte se han reducido a abajo de 100 $\mu\text{g/litro}$.

b) No más adelante de seis meses a partir de la fecha eficaz de este estándar, los empleados que niveles urinarios de MBOCA exceden 100 $\mu\text{g/lit}$ con la gravedad específica ajustada a 1.024 serán probados por lo menos mensualmente hasta que 2 muestras consecutivas no tomadas en menos de 3 días se han reducido a abajo de 30 $\mu\text{g/litro}$.

4.- El método de vigilar y de medida será exacto de modo que 95% de las determinaciones estén dentro de 25% del valor verdadero en el límite de la exposición.

5.- Los empleados o sus representantes señalados tendrán la oportunidad de vigilar, observar y medir los requerimientos requeridos.

6.- Dentro de 10 días laborables que siguen vigilar y medir lo que han expuesto a cualquier empleado en el exceso del límite permitido de la exposición, notificarán a los empleados los resultados numéricos de vigilar.

ÁREA CONTROLADA DEL ACCESO.

1.- Todas las áreas fuera de áreas controladas del acceso serán mantenidas de modo que la contaminación de MBOCA no exceda una superficie de 100 g por cm^2 .

- 2.- Todo equipo y materiales removidos de el área de acceso controlada debe de descontaminarse de MBOCA y no exceder de $100\mu\text{g}$ por cm^2 .
- 3.- Entrar al área de acceso de control es limitada a personal autorizado.
- 4.- Almacenaje, consumo o uso de alimentos, bebidas, cosméticos y fumar esta prohibido en el área de acceso de control.

El departamento de salud y los servicios humanos ha determinado que la MBOCA se puede razonablemente anticipar para ser un agente carcinógeno. Se sospecha de causar el cáncer de la vejiga en la gente. La información se esta recopilando para determinarse si el cáncer de la vejiga en la gente puede resultar a medio o a largo plazo de exposición. Algunos estudios han encontrado a un número arriba de lo normal de tumores de la vejiga en los trabajadores expuestos a la MBOCA por varios años.

La agencia de protección del medio ambiente (EPA) ha clasificado como desechos peligrosos que deben resolver requisitos específicos de la disposición. La American Conference of Governamental Industrial Hygienists (ACGIH) recomienda un máximo nivel de 0.11 miligramos de MBOCA por metro cubico ($0.11\text{mg}/\text{m}^3$) de aire en el lugar de trabajo por ocho horas de trabajo al día y cuarenta horas de trabajo a la semana.

El National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) recomienda una exposición límite de 3 microgramos de MBOCA por metro cúbico de aire ($3\text{mg}/\text{m}^3$) por 10 horas de trabajo al día.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

BIBLIOGRAFÍA.

1. Foster, E. A. T., Odinak, A., Saying, A. A. R., "4,4'-methylenbis(ortho-anilines)". (Upjohn Co.) U.S. 338,025 ; 2pp (1967).
2. Wolfe, H. W., "Color-estabilized 4,4'-methylenbis(2-cloroaniline)". (du Pont Nemours, E. I., and Co.), U.S. 3,393,239 ; 2pp. (1968).
3. Boye, F. C., Cheng, Ch., "Supported arenasulfonic acid catalysis for the synthesis of 4,4'-methylenbis(2-cloroaniline)". (Allied Chemical Corp.) Fr. 1,549,769., 6pp (1968).
4. Uvarova, N. N., Kunchenko, V. Y.; Tipikin, A. A., "3,3'-dichloro-4-4'-diaminodiphenylmethane". (Scientific Research Institute of Chemicals for Polymeric Materials), Ger. Offen. 1,800,073 ; 12pp (1970).
5. Kerrigan, V., "Bis(aminophenyl)methanes". (Imperial Chemical Industries Ltd.) Ger. Offen. 1,964,173 ; 26pp (1970).
6. Hoeschele, G. K., "4,4'-methylenbis(2-cloroaniline)". (du Pont de Nemours, E. I., and Co.) Fr. 2,019,398 (1970).
7. Serikova, E., Shevstova, I. N. "3,3'-Dichloro-4-4'-diaminodiphenylmethane". (Berezniki Chemical Combine) U. S. S. R. SU 1,016,279 (1983).
8. Imachi, Y., Takizawa, Hidemitsu., "o-Chloroaniline". (Kawaken Fine Chemical Co.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,130,526 (1979).
9. Bird, A. J., Ferrier, G. G., "Catalyst for hydrogenating halogen-substituted aromatic nitro compounds". (Johnson, Matthey Inc.) Ger. Offen. 3,006,748 (1980).
10. Mansour, M., Wawrik, S., Parlar, H., Korte, F., "Synthesis of monosubstituted chlorobenzenes by photoinduced dechlorination". Chem.-Ztg. 104(11), 339-340 (1980).
11. Kondrat'ev, S. L., Karpov, V., Khidekel, M. L., "Preparation of chloro-substituted anilines in the presence of a homogeneous catalytic system based on a complex of iridium with chloranilic acid". Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1), 206-9 (1981).
12. Mitsubishi Gas Chemical Co., "Recovery of copper catalyst for aromatic amine production". Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8,227,133 (1982).
13. Ayyangar, N. R., Kalkote, U. R., Nikrad, P. V., "Novel reactions : Part I - Facile synthesis of substituted o-chloroanilines from nitrobenzene derivatives". Indian J. Chem. Sect. B. 22B(9), 872-7. (1983).
14. Murata, S., Miura, M., Nomura, M., "Oxo-centered triiron carboxylate complex $Fe_3O(Oac)_6(Py)_3$ mediated reduction of aromatic nitro compounds". Chem. Lett. (2), 361-2, (1988).
15. Khan, M. S., Hanan, A., Majeed, A., "Reduction of aromatic nitro compounds using aluminum scrap". J. Chem. Soc. Pak. 10(3) 393-5, (1988).
16. Savvateev, O. P., Klyuev, M. V., Erykalov, Y. G., "Producing o-, m-, or p-chloroaniline via catalytic hydrogenation of nitrochlorobenzenes". Otkrytiya, Izobret. (5), 120. U.S.S.R. 1,541,205 (1990).
17. Nemeth, L., Gati, G., Wahl Horvath, I., Raksi, G., "Process for producing chloroanilines from chloronitrobenzenes by heterogeneous hydrogenation under pressure". Hunh. Teljes HU 60,460, (1992).

18. MOCA "A Diamine Curing Agent for Isocyanate-Containing Polymers". (du Pont de Nemours, E. I., and Co.) (1970).
19. ATSDR - ToxFAQs-4,4'-methylenebis(2-cloroaniline) (MBOCA). <http://astdr1.atsdr.gov:8080/tfacts45.html>.
20. Steinhoff, D., Grundmann, E., "Carcinogenic effect 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane". *Naturwissenschaften*, 56(4), 215-16 (1969).
21. Environmental Protection Agency (Off. Emerg. Rem. Response, Washington, DC USA). "Superfound Record or Decision (EPA Region 5): Anderson Development Company site, Adrian Michigan". Report 1990, EPA/ROD/R05-90/137 ; Order No. PB91-921562, 84pp.
22. United States Environmental Protection Agency (Off. Emerg. Rem. Response, Washington, DC USA). "Superfound Record or Decision (EPA Region 5): Anderson Development Company site, Adrian Michigan". Report 1991, EPA/ROD/R05-91/177 ; Order No. PB92-964114, 47pp.
23. ARC Anticipated Carcinogens: 4,4'-methylenebis(2-cloroaniline). <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/ARC/anti...nogen-list.html>
24. Notice of intended change -4,4'-methylenebis(2-chloroaniline). Anon. (USA). *Appl. Accup. Environ. Hyg.* 5(11), 798-804 (1990).
25. Yamazaki, Y., Fujimori, K., "Polyurethane insulating paint for electric wire". (Tokio Tokushu Electric Mfg. Co. Ltd.), *Japan.* 7,428,022 ; 3pp. (1967).
26. Steinhoff, D., Grundmann, E. "Cancerogenic effect of 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane in rats". (*Inst. Exp. Patbol., Farbenfabr. Bayer A.G.*), *Naturwissenschaften*, 58(11), 578 (1971).
27. Bayer, O. *Angew. Chem.* 59, 257 (1947).
28. Hirtz, R., K. Uhlig: *Chem. Ind.* 30, 617 (1978).
29. Winkeler, N. N., *Kunststoffe* 69, 496 (1979).
30. Vieweg, R. A. Hochtlen: *Polyurethane*, Carl Hanser Verlag, Munchen, (1966).
31. Saunders, J. H., Frisch K. C. : "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York-London, 1: "Chemistry", 1962; 2: "Technology", (1964).
32. Benning, C. Y., "Plastics Foams", Bd.2: "Estructure Properties and Applications", Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, (1969).
33. Knipp, U.: Dissertation at the Institut fur Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, (1972).
34. Piechota, H. Rohr: "Integralschaumstoffe", Carl Hanser Verlag, Munchen, (1975).
35. Muller, E.: "poliurethane" in: Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", Bd. XIV/2, 4. Auflage, S. 57, Gerog Thieme Verlag, Stuttgart, (1963).
36. Spielberger, G.: *Liebigs Ann. Chem.* 562, 99 (1949).
37. Verley, A., F. Bosing: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 42, 3354 (1901).
38. Cooper, W., R. W. Pearson, S. Darke: *Ind. Chemist* 36, 121 (1960).
39. Reiser, W.,: *Farbe und Lack* 65, 370 (1959).
40. Brecker, L. R.: *Plast. Engin.* 39 (1977).
41. Ferstanding, L. L., R. A. Scherrer: *J. Amer. Soc.* 81, 4838 (1959).
42. McGinn, C. E., R. G. Spaunburgh: Discouse at a mmeting of the American Chemical Society, Atlantic Cyti, Sept. (1957).

43. Buist, J. M., H. Budgeon: "Advances in polyurethane Technology", McLaren & Sons, Ltd., London, (1968).
44. Ephraim, S. A., A. E. Woodward, R. B. Mesrobian: J. Amer. Chem. Soc. 80, 1326 (1958).
45. Schwanitz, K. Dissertation at the Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, (1974).
46. Schwesig, H.: Dissertation at the Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, (1978).
47. Menges, G., Schwesig: Kautsch. Gummi, Kunstst. 32, 643 (1979).
48. Kircher, K., R. Pieper: Kunststoffe 68, 141 (1978).
49. Mrotzek, W.: "Formteilmfertigung durch RSG", Discours at the 10. Kunststofftechnischen Kolloquiums of the IKV in Aachen, vom 12.-14.3. (1980).
50. Manual para identificación de plásticos. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S. C. (1989).
51. ASTM. "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics". Designation : D638-91, 161-173.
52. ASTM. "Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials". Designation : D790-92, 284-292.
53. California Code of regulations. 4,4'-methylenbis(2-chloroaniline).
[Http://www.dir.ca.gov/dir/title8/5215a.html](http://www.dir.ca.gov/dir/title8/5215a.html).
54. Plunkett, E. R.; "Manual de Toxicología Industrial". Ediciones URMO, España 559p. (1968).
55. MBOCA. <http://ehs.fullerton.edu/programs/medical/mboca.htm>.