

304840

P.- 27.752

U.S. Serial No 315683.
Filed 11.X.63



30 4840

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 10 de Octubre de 1.964, con el nº. 304.840

en

E S P A Ñ A

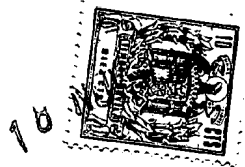
por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad
norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva
York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO DE POLIURETA
NO CURADO"

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para curar materiales poliméricos. Más en particu-
lar, la presente invención se refiere a un procedimiento
para curar polímeros de poliuretano y resinas epoxi con
guanaminas, y a los productos producidos de esta forma.

Se puede definir un agente de curado como cual-
quier material que tenga la capacidad de transformar un
material polimérico de líquido a un sólido resinoso duro.
Este procedimiento de endurecimiento se realiza por adi-
ción de un material, que es químicamente activo, conocido

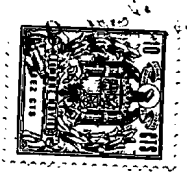


como agente de curado. Algunos agentes de curado actúan de forma catalítica sobre los elastómeros poliméricos, mientras que con otros materiales, tales como las guanaminas de la presente invención, tiene lugar una participación directa en la reacción, y tales agentes de curado pasan a formar parte de la cadena de la resina.

Se han venido utilizando hasta ahora numerosos agentes de curado en la preparación de polímeros sólidos de poliuretano y de resinas epoxi sólidas; sin embargo, todos estos materiales presentan una o más desventajas.

Entre los agentes de curado tipo amina que se han sugerido anteriormente para su uso en la preparación de poliuretanos sólidos, un cierto número actúan muy rápidamente y, como resultado, la resina con el catalizador mezclado se ha de usar casi inmediatamente, y cualquier material que no haya sido usado se ha de quitar del recipiente de mezclado y tirar, para evitar la solidificación dentro del recipiente. Además, muchos de los compuestos tipo amina que se han utilizado en los procedimientos anteriormente conocidos provocan dermatitis, son tóxicos, y muchos poseen olores muy desagradables. Un cierto número de las aminas anteriormente propuestas tienen puntos de fusión más bien altos y los problemas de manejo en la fábrica son considerables, puesto que se han de mezclar con la resina sin curar a temperaturas elevadas, de tal forma que se obtenga la solución total. Con tal material, se encuentra frecuentemente que precipita el agente de curado por enfriamiento posterior, lo que tiene como resultado la formación de productos que no cumplen las especificaciones.

3. 4840

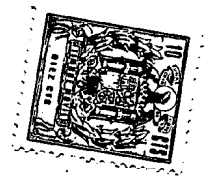


Los compuestos de guanamina de la presente invención ofrecen muchas ventajas sobre los agentes de curado usuales que se emplean actualmente en la industria. Los productos que se preparan usando estas guanaminas tienen buen color de resina, claridad mejorada, tienen una sensación al tacto suave y cálida (algo parecida a la textura de la piel), presentan un módulo de temperatura bajo, tienen buena estabilidad de color con absorbentes del ultravioleta, larga vida en recipiente, el tiempo de curado es lo suficientemente largo para permitir que se dé una forma nueva durante el procedimiento de manufactura, y se colorean y pigmentan fácilmente. Además, con los agentes de curado de guanamina de la presente invención se pueden preparar convenientemente productos que son esencialmente incoloros.

Los polímeros sólidos de poliuretano se pueden preparar por el método del prepolímero o por un método directo en una etapa. Los nuevos agentes de curado de la presente invención son útiles en la práctica de ambos métodos para la preparación de polímeros sólidos de poliuretano.

En el método del prepolímero, por ejemplo, se hace reaccionar 1 mol de un polioxialcohilén diol con ligeramente más de 2 moles de un diisocianato, para formar un prepolímero líquido terminado en isocianato. En la etapa siguiente, el prepolímero líquido se hace reaccionar más, o se cura, con un compuesto de guanamina o con una mezcla de un compuesto de guanamina y un triol u otro material de curado adecuado, formando el polímero sólidos de poliuretano. En la reacción con una guanamina, un exce

30 4840



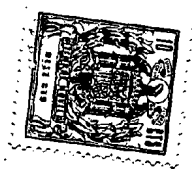
so calculado de prepolímero (exceso de isocianato) reacciona con la guanamina (agente de curado), en una reacción de extensión de cadena, formando largas cadenas lineales que contienen los enlaces urea resultantes. El exceso de isocianato sigue reaccionando con el hidrógeno amídico residual (que ahora es hidrógeno de urea) formando enlaces entrecruzados de biuret, y un producto sólido. En el curado con triol, se hace reaccionar con un triol una cantidad equivalente de prepolímero (exceso de isocianato), para producir un entramado tridimensional y producto curado. El agente de curado de guanamina se selecciona para proporcionar la combinación deseada de velocidad de curado y propiedades finales deseadas. El curado con triol se puede acelerar por adición de catalizadores de estaño o de amina terciaria.

En la preparación de polímeros sólidos de poliuretano de la presente invención por el método de una etapa, se hace reaccionar un diisocianato directamente con un compuesto de guanamina y poliéter poliol que puede ser, por ejemplo, un polioxialcoholilén diol o triol, o una mezcla de uno o más dioles, o de uno o más trioles, o una mezcla de un diol y triol.

En lugar del poliéter poliol se puede emplear un poliéster hidroxil-sustituído.

En el procedimiento de la presente invención se preparan polímeros curados de poliuretano calentando juntos, a una temperatura elevada, un prepolímero de uretano y un compuesto de guanamina. Con los polímeros de uretano preparados por el método de una etapa, el compuesto de guanamina y los otros reaccionantes se mezclan juntos y

3 4840



luego se calientan a una temperatura elevada. Las resinas epoxi se pueden curar de la misma manera que los prepolímeros de poliuretano, esto es, calentando juntos la resina epoxi y el compuesto de curado de guanamina a una temperatura elevada.

5

Los compuestos de guanamina útiles en el procedimiento de la presente invención incluyen la caproguanamina, lauroguanamina, estearoguanamina, oleoguanamina y 2-etilhexanoguanamina. Las guanaminas útiles en la presente invención como agentes de curado de composicións elásticas incluyen aquellas que funden a una temperatura menor de aproximadamente 120°C, y preferiblemente aquellas que funden entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 120°C. Se conoce en el ramo un cierto número de procedimientos adecuados para la preparación de guanaminas de este tipo; por ejemplo, se puede preparar lauroguanamina haciendo reaccionar biguanida disuelta en etanol con laurato de metilo, en presencia de hidróxido sódico (Véase Patente U.S. 2.344.784).

10

15

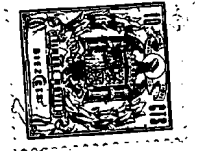
20

25

En la preparación de los productos nuevos de la presente invención se puede emplear cualquiera de una amplia variedad de poliisocianatos. Se pueden utilizar los poliisocianatos solos, como mezclas de isómero, o mezclas de uno o más de los diversos poliisocianatos. Además, son también útiles los diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, o mezclas de estos materiales. Se prefieren los diisocianatos de arileno, esto es, aquellos diisocianatos en los que los dos grupos isocianato están unidos directamente a un anillo aromático.

30

Los compuestos poliisocianato adecuados para el



procedimiento de la presente invención incluyen: 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,10-diisocianato de decametileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, 2,4-diisocianato de cumeno, 1,3-diisocianato de 4-metoxifenileno, 1,3-diisocianato de 4-olorofenileno, 1,3-diisocianato de 4-bromofenileno, 1,3-diisocianato de 4-etoxifenileno, 2,4'-diisocianato de éter difenílico, 1,3-diisocianato de 5,6-dimetilfenileno, 1,3-diisocianato de 2,4-dimetilfenileno, 4,4'-diisocianato de éter difenílico, diisocianato de bencidina, 1,3-diisocianato de 4,6-dimetilfenileno, 9,10-diisocianato de antraceno, 4,4'-diisocianato de dibencilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-diisocianato de 2,6-dimetildifenilo, 2,4-diisocianato de estilbena, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxidifenilo, 1,4-diisocianato de antraceno, 2,5-diisocianato de fluoreno, 1,8-diisocianato de naftaleno, 1,3-diisocianato de fenileno, metilén bis(4-isocianato de fenilo), 2,6-diisocianato de benzofurano, 2,4,6-triisocianato de tolueno, 2,4,4'-triisocianato de éter difenílico, etc. También son útiles las mezclas de isómeros de los diversos poliisocianatos.

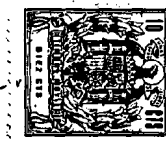
En la preparación de las composiciones de poliuretano de la presente invención son útiles los reaccionantes poliéter poliol que tienen un peso molecular número medio comprendido entre 400 y aproximadamente 10.000. Son poliéteres poliol útiles el glicol de poliéteres alcohólicos, polialcoholénarilén glicoles, glicol de poliéter-tioéteres alcohólicos y glicol de poliéter-tioéteres



alcoholénarílicos, así como triol de poliéteres alcoholénicos. El glicol preferido para llevar a la práctica el procedimiento de la presente invención es un glicol de poliéter alcoholénico. Si así se desea, se pueden emplear mezclas de los diversos polioles.

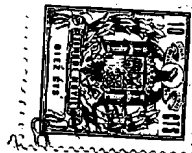
El glicol de poliéteres alcoholénicos (polialcoholén glicoles) se puede representar por la fórmula $HO(RO)_nH$, donde R es un grupo alcoholeno que no necesita ser forzosamente el mismo en cada caso, y n es un número entero. Los glicoles útiles como materiales de partida incluyen polietilén glicol, polipropilén glicol, politrimetilén glicol, politetrametilén glicol, polipentametilén glicol, polidecametilén glicol, politetrametilénformal glicol, poli-1,2-dimetiletilén glicol, etc.

El triol de poliéteres alcoholénicos (polialcoholén trioles) útil en el procedimiento de la presente invención se puede manufacturar haciendo reaccionar uno o más óxidos de alcoholeno con uno o más trioles alifáticos de bajo peso molecular. Los ejemplos de óxidos adecuados incluyen, por ejemplo, óxido de etileno; óxido de propileno; 1,2-epoxibutano; 1,2-epoxihexano; 1,2-epoxioctano; 1,2-epoxihexadecano; 2,3-epoxibutano; 3,4-epoxihexano; 1,2-epoxi-5-hexeno; y 1,2-epoxi-3-butenos. Los óxidos preferidos son los óxidos de etileno, propileno y butileno. Además de mezclas de estos óxidos, se pueden usar cantidades pequeñas de otros óxidos de alcoholeno que tengan sustituyentes cíclicos, tales como óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, 1,2-epoxi-2-ciclohexilpropano, y alfa-metilestireno. Los trioles que han resultado ser satisfactorios incluyen glicerina; 1,2,6-hexanotriol; 1,1,1-



-trimetilolpropano; 1,1,1-trimetiloletano; 2,4-dimetil-2-metilolpentanodiol-1,5; el éter trimetílico de la sorbita, etc. Los ejemplos de triol de poliéteres alcoholénicos incluyen: triol de poliéter propilénico (peso molecular 700) preparado haciendo reaccionar 608 partes de óxido de propileno-1,2 con 92 partes de glicerina; triol de poliéter propilénico (peso molecular 1535) preparado haciendo reaccionar 1401 partes de óxido de propileno-1,2 con 134 partes de trimetilolpropano; triol de poliéter propilénico (peso molecular 2500) preparado haciendo reaccionar 2366 partes de óxido de propileno-1,2 con 134 partes de 1,2,6-hexanotriol; y triol de poliéter propilénico (peso molecular 6000) preparado haciendo reaccionar 5866 partes de óxido de propileno-1,2 con 134 partes de 1,2,6-hexanotriol.

El glicol de poliéteres alcoholénarilénicos es similar al glicol de poliéteres alcoholénicos (polialcoholén glicoles) salvo en que están presentes radicales arileno tales como radicales fenileno, naftaleno y antraceno, que pueden estar sustituidos con diversos sustituyentes, tales como grupos alcohol. En general, en estos glicoles debe haber por lo menos un radical éter alcoholénico que tenga un peso molecular de aproximadamente 500, por cada radical arileno que haya presente. El glicol de poliéter-tioéteres alcoholénicos y glicol de poliéteres alcoholénarilénicos son similares a los glicoles de poliéter anteriormente descritos, salvo en que una parte de los átomos de oxígeno del éter está sustituida por átomos de azufre. Tales glicoles se pueden preparar condensando juntos diversos glicoles, tal como tioglicol,



en presencia de ácido p-toluénsulfónico u otro catalizador adecuado.

Los polioles alifáticos que se pueden emplear en cantidades pequeñas con los poliéteres poliol anteriormente descritos, para preparar los nuevos polímeros de poliuretano de la presente invención incluyen: etilén glicol; propilén glicol; trimetilén glicol; 1,2-butilén glicol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,2-hexilén glicol; 1,10-decanodiol; 1,2-ciclohexanodiol; 2-buten-1,4-diol; 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; 4-metil-3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; 3-metilén-1,5-pentanodiol; etc. Otros ejemplos de polioles alifáticos incluyen dioles modificados con óxido de alcoholeno, tales como: dietilén glicol; (2-hidroxi-etoxi)-1-propanol; 4-(2-hidroxi-etoxi)-1-butanol; 5-(2-hidroxi-etoxi)-1-pentanol; 3-(2-hidroxi-propoxi)-1-propanol; 4-(2-hidroxi-propoxi)-1-butanol; 5-(2-hidroxi-propoxi)-1-pentanol; 1-(2-hidroxi-etoxi)-2-butanol; 1-(2-hidroxi-etoxi)-2-pentanol; 1-(2-hidroxi-propoxi)-2-butanol; 1-(2-hidroxi-propoxi)-2-propanol; 1-(2-hidroxi-propoxi)-2-hexanol; 1-(2-hidroxi-propoxi)-2-octanol, etc. Los ejemplos representativos de dioles de bajo peso molecular y con insaturación etilénica que se pueden utilizar también en pequeñas cantidades con los poliéteres poliol incluyen: 3-aliloxi-1,5-pentanodiol; 3-aliloxi-1,2-propanodiol; 2-aliloximetil-2-metil-1,3-propanodiol; 2-metil-2-(4-penteniloxi)-metil-1,3-propanodiol; y 3-(o-propenilfenoxi)-1,2-propanodiol; se relacionan otros en las Patentes U.S. 2.927.098 y 2.854.486.

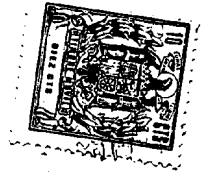
De forma análoga, para preparar los nuevos polímeros de poliuretano de la presente invención se pueden



emplear en pequeñas cantidades, junto con los poliéteres poliol, polioles de bajo peso molecular que tengan por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los ejemplos de tales materiales incluyen: glicerina; 1,2,6-hexanotriol; 1,1,1-trimetilolpropano; 1,1,1-trimetiloleetano; pentaeritrita; 3-(2-hidroxietoxi)-1,2-propanodiol; 3-(2-hidroxiopropoxi)-1,2-hexanodiol; 2,4-dimetil-2-(2-hidroxietoxi)metil-pentanodiol-1,5; manita; galactitol; talita; idita; alita; altrita; gulita; arabita; ribita; xilita; lixita; eritrita; treita; 1,2,5,6-tetrahidrohexano; meso-inosita; sacarosa; glucosa; galactosa; manosa; fructosa; xilosa, arabinosa; dihidroxiacetona; glucosa-alfa-metilglucósido; 1,1,1-tris-(2-hidroxietoxi)-metil-etano; y 1,1,1-tris-(2-hidroxiopropoxi)metil-propano; etc.

En el procedimiento de la presente invención es conveniente mantener homogeneidad de los reaccionantes desde el momento en que se mezclan hasta el momento en que han reaccionado completamente para formar el polímero curado final. Generalmente, cuando los poliuretanos se preparan mezclando simultáneamente todos los reaccionantes (incluyendo el agente de curado de guanamina) se pueden emplear temperaturas comprendidas entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 190°C, durante un tiempo de reacción que varía entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 30 horas o más. Preferiblemente, la temperatura de reacción se mantendrá aproximadamente entre 90°C y 120°C, mientras que los tiempos de reacción varían aproximadamente entre 10 y 30 horas. Este es el llamado procedimiento en una etapa para preparar materiales de poliuretano. Cuando un poliuretano fluido terminado en isocianato

30 484 U



(prepolímero de poliuretano), preparado, por ejemplo, haciendo reaccionar un exceso de un isocianato orgánico con un poliéter poliol, se cura mediante el procedimiento de la presente invención, el agente de curado de guanamina

5 se añade al poliuretano fluido terminado en isocianato, y la mezcla resultante se calienta después a una temperatura comprendida entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 190°C, durante un período de reacción que varía entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 30 horas. El

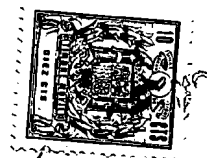
10 tiempo de reacción preferido está comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 24 horas, y la temperatura de reacción preferida es de aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 120°C. En el procedimiento en una etapa, después de que se han mezclado todos los reaccionantes,

15 ya sea después de haber sido calentados a aproximadamente 115°C, por ejemplo, o a temperatura ambiente, y ya sea simultáneamente o en secuencia, es conveniente por lo general calentar la mezcla a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 190°C, y a una presión comprendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 mm Hg, para eliminar los gases atrapados. Además,

20 los reaccionantes líquidos empleados en la preparación de las nuevas composiciones poliméricas curadas de la presente invención se pueden desgasificar, si así se desea, calentando a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 120°C, bajo vacío, antes de añadir al reactor los ingredientes individuales. Normalmente se usa agitación durante la reacción, para proporcionar el mezclado íntimo de los reaccionantes y para ayudar al

25 control de la temperatura de reacción. Cuando se trabaja

30



con prepolímeros, se ha descubierto que se pueden obtener composiciones de propiedades mejoradas, es decir, productos acabados de propiedades mejoradas, separando por vacío el exceso de poliisocianato libre, en la preparación del polímero.

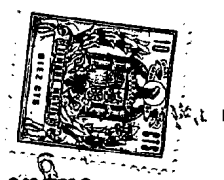
La cantidad de compuesto de guanamina que se utiliza en la preparación de polímeros curados de poliuretano puede variar ampliamente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 60 partes en peso por 100 partes en peso de prepolímero de poliuretano, o por 100 partes en peso del poliisocianato y poliéter poliol empleados en la preparación de polímeros de poliuretano por el método de una etapa. Preferiblemente se usan entre aproximadamente 5 y aproximadamente 45 partes en peso de guanamina por 100 partes en peso del prepolímero de poliuretano, o por 100 partes en peso del poliisocianato y poliéter poliol empleados en la preparación de polímeros de poliuretano por el método de una etapa.

También están incluidos entre los productos tipo poliuretano que se pueden curar según la presente invención aquellos preparados a partir de un poliéster de alto peso molecular, sustancialmente lineal, y un diisocianato orgánico. En las Patentes U.S. 2.621.166, 2.625.531 y 2.625.532 se describe la preparación de productos de este tipo. Para que sean útiles, los poliésteres deben tener un peso molecular igual por lo menos a 500, y se preparan haciendo reaccionar glicoles tales como etilén glicol, 1,2-propilén glicol, 2,3-butilén glicol, y 1,6-hexilén glicol, con un ácido dicarboxílico tal como ácidos adípico, pimélico, sebácico, oxálico y ftálico y ácido de



cametilén dicarboxílico. Los poliésteres se pueden representar por la fórmula $\text{HO} \left[\text{R}-\text{OOC}-\text{R}'-\text{COO} \right]_n \text{ROH}$, donde R y R' son radicales hidrocarbonados derivados del glicol y ácido dicarboxílico, respectivamente, y n es un número entero lo suficientemente grande para que el peso molecular del compuesto esté comprendido entre 500 y aproximadamente 5000, y para que el grupo poliéster $-\left[\text{R}-\text{OOC}-\text{R}'-\text{COO} \right]_n$ -RC- tenga un peso fórmula por lo menos igual a 480. Un material útil es el poliéster formado haciendo reaccionar ácido adípico con una mezcla de etilén y propilén glicoles. En la preparación de estos poliésteres, el glicol se usa en por lo menos ligero exceso, de tal forma que los poliésteres contengan grupos hidroxilos terminales que están disponibles para que reaccionen con los isocianatos. También son útiles con los poliésteres los mismos diisocianatos, y las condiciones de reacción útiles para la preparación de polímeros de poliuretano a partir de los polialcoholén glicoles. Al efectuar el procedimiento de la presente invención para preparar polímeros de poliuretano curado tipo poliéster, preparados a partir de poliésteres y diisocianatos, se usan entre aproximadamente 5 y aproximadamente 60 partes en peso del compuesto de guanamina por 100 partes en peso del polímero de poliuretano tipo poliéster, y preferiblemente se emplean entre aproximadamente 5 y aproximadamente 45 partes en peso de la guanamina por 100 partes del polímero de partida.

En la preparación de los nuevos polímeros de poliuretano de la presente invención, las proporciones de los reaccionantes se seleccionan de tal forma que proporcionen entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 1,1



grupos -NCO por cada grupo -OH, y aproximadamente entre 0,5 y 1,1 grupos -NCO adicionales por cada -NH₂. Generalmente, el valor global de la relación molar entre grupos -NCO y la suma de los grupos -OH y grupos -NH₂ estará comprendido aproximadamente entre 0,65:1,0 y 1,1:1.

En los nuevos polímeros de poliuretano de la presente invención, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 85% en peso del polímero curado estará derivado del poliéter polioliol, mientras que, preferiblemente, entre aproximadamente 60 y aproximadamente 85% en peso del polímero curado lo estará del poliéter polioliol. En general, entre aproximadamente 4 y aproximadamente 40% en peso del polímero curado se derivará del compuesto de guanamina. Se prefieren los valores comprendidos entre aproximadamente 4 y aproximadamente 25%.

Uno de los problemas asociados con los prepolímeros de poliuretano conocidos en el ramo es que el agente de curado empleado se ha de añadir solamente un poco tiempo antes, entre unos pocos minutos y unas pocas horas antes de dar forma por colada o moldear la mezcla en forma de un elastómero sólido. En caso contrario, la mezcla de prepolímero y agente de curado del tipo mencionado gelifica después de un corto período (llamado vida en recipiente) y el material no se puede trabajar por colada o moldear para formar un elastómero satisfactorio. La razón de la limitada vida en recipiente de la mezcla de prepolímero de poliuretano y agente de curado conocida en el ramo, a desde temperaturas ambientes hasta a elevadas temperaturas, se entiende fácilmente siguiendo la desaparición de los grupos isocianato por espectroscopia infrarroja.



Por ejemplo, el examen infrarrojo de una mezcla de prepolímero de polipropilén glicol/diisocianato de tolieno y metilén-bis(3-cloro-4-aminobenceno) a 25°C muestra que en 72 horas han desaparecido todos los grupos isocianato, y la mezcla es un elastómero que ha reaccionado completamente. Si con este elastómero se hicieran por colada hojas o película, presentan buenas propiedades mecánicas que indican que el curado es total.

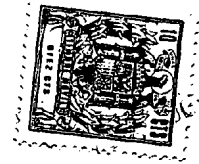
Se ha descubierto que los nuevos agentes de curado de la presente invención se pueden mezclar con un prepolímero de poliuretano y almacenar a temperatura ambiente sin riesgo de curado. Cuando se desee, la mezcla de prepolímero y los nuevos agentes de curado se puede calentar a aproximadamente 100°C, introducir en un molde adecuado, y curar a aproximadamente 80-190°C durante períodos de 30 min a 24 horas. Al final de este período el elastómero curado posee buenas propiedades mecánicas. La mezcla sin curar del prepolímero y los nuevos agentes de curado no tiene propiedades mecánicas de importancia práctica. Cuando se examina por espectroscopía infrarroja una muestra de la mezcla de un prepolímero y agente de curado de tipo guanamina de la presente invención, la altura del pico de absorción de NCO no cambia (a temperatura ambiente) durante un período de más de un mes, lo que indica que el grupo NCO del prepolímero y grupo NH₂ de la guanamina no reaccionan el uno con el otro a temperatura ambiente. Cuando se calienta la mezcla a temperaturas elevadas de 100°C, o durante un período de 30 min. a 24 horas, tiene lugar la desaparición gradual del pico de absorción de infrarrojo del NCO, y el prepolímero experi-

30 4840



5 menta una extensión de cadena total o, en otras palabras,
se cura. El elastómero curado tiene buenas propiedades me
cánicas. Los nuevos agentes de curado permiten preparar
una masa de cualquier magnitud de mezcla de prepolímero y
agente de curado, almacenar la mezcla en condiciones de
seguridad, como sistema en un solo envase, y dar forma
por colada, moldear o extruir cuando se desee. Es muy con
veniente para el transporte de un sitio a otro, y manufac
tura de partes elastómeras a conveniencia. En el momento
10 de dar forma por colada no se necesita medir y mezclar el
prepolímero y agente de curado. Puesto que una masa gran
de se puede preparar y usar cuando se desee, ello elimina
errores que se originan al pesar pequeñas cantidades de
los ingredientes y mezclarlas cada vez.

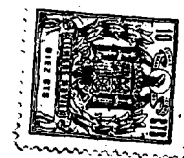
15 Análogamente, mediante el procedimiento de la
presente invención se pueden curar resinas epoxi, conoci
das también como poliéteres glicidílicos. En el curado de
resinas epoxi con un agente de curado de guanamina se usa
el mismo método que para curar los prepolímeros de poliur
etano. De forma conveniente, el agente de curado de gua
20 namina se puede fundir y añadir después a la resina epoxi
calentada, y calentar lentamente la mezcla resultante,
con agitación, a temperaturas comprendidas entre aproxima
damente 80°C y aproximadamente 190°C. En general, el tiem
po de curado variará entre aproximadamente 0,5 horas y
25 aproximadamente 30 horas o más, y preferiblemente estará
comprendido entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10
horas, según las condiciones de reacción concretamente em
pleadas. Si así se desea, se pueden desgasificar los pro
pios reaccionantes y, después de que se hayan añadido to
30



dos los ingredientes, también se puede someter la mezcla de reacción a presión reducida, con objeto de eliminar los gases atrapados. La cantidad de agentes de curado de guanamina necesaria para formar la deseada resina curada tipo epoxi se puede variar ampliamente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 60 partes en peso del compuesto de guanamina por 100 partes en peso de la resina epoxi de partida, y, preferiblemente, estará comprendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 partes en peso por 100 partes en peso de la resina de partida.

Las resinas epoxi adecuadas para su uso en el procedimiento de la presente invención se pueden obtener haciendo reaccionar cantidades predeterminadas de por lo menos un fenol polivalente o alcohol polivalente y por lo menos una epihalohidrina, en medio alcalino. Los fenoles que son adecuados para su uso en la preparación de tales epóxidos poliméricos resinosos incluyen aquellos que contienen por lo menos 2 grupos hidroxil fenólicos por molécula. Son particularmente adecuados los fenoles polinucleares en los que los núcleos de fenol estén unidos por puentes de carbono, tal como el 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano (mencionado en lo sucesivo como bisfenol A), 4,4'-dihidroxi-difenilmetilmetano y 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, etc. En mezcla con los fenoles polinucleares mencionados anteriormente se pueden emplear fenoles polinucleares en los que los núcleos de fenol estén unidos por puentes de azufre, tal como, por ejemplo, 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfona. Son ejemplos de alcoholes polivalentes adecuados la glicerina, propilén glicol y 1,5-pentanodiol.

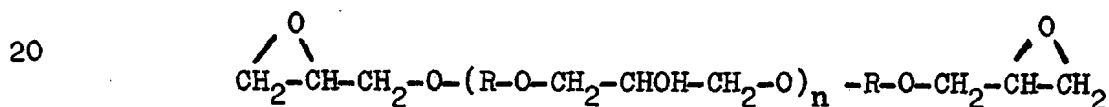
Aunque la epiclórhidrina es la epihalohidrina



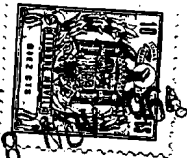
preferida en la preparación de los materiales de partida resinosos de epóxido polimérico de la presente invención, se pueden usar también, si se desea, epibromhidrina y similares.

5 En la preparación de los epóxidos poliméricos resinosos, se emplea álcali acuoso para combinarlo con el halógeno del reaccionante epihalohidrina. La cantidad de álcali empleado debe ser sustancialmente equivalente a la cantidad de halógeno presente y, preferiblemente, se debe
10 emplear en una cantidad algo en exceso respecto a la misma. Se pueden emplear hidróxido potásico e hidróxido de litio, así como mezclas de los hidróxidos de metal alcalino, aunque se prefiere usar hidróxido sódico, puesto que es barato.

15 En vez de ser un compuesto simple único, el producto es generalmente una mezcla complicada de poliéteres glicidílicos, en los que el producto principal se puede representar por la fórmula:



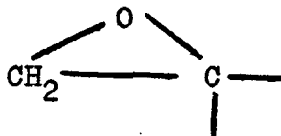
donde \underline{n} es un número entero de la serie 0,1,2,3..., y R representa el radical hidrocarbonado divalente del fenol divalente. Aunque para cualquier molécula única del poliéter \underline{n} es un número entero, puesto que el poliéter que se
25 obtiene es una mezcla de compuestos, el valor de \underline{n} determinado a partir de medidas de peso molecular es una media que no es necesariamente cero o un número entero. El poliéter, aunque sea primordialmente una sustancia de la fórmula
30 la anterior, puede contener algún material que tenga uno



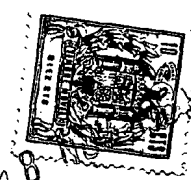
o ambos radicales glicidílicos terminales en forma hidrata-
tada.

5 El poliéter más sencillo es un diéter diglicidí-
lico del fenol divalente, el cual contiene un solo radical
hidrocarbonado aromático divalente del fenol divalente, y
tiene dos radicales glicidílicos unidos al mismo mediante
átomos de oxígeno tipo éter. Más en general, el poliéter
tiene un carácter más complejo y contiene dos o más radi-
cales hidrocarbonados aromáticos alternando con grupos
10 glicerilo en una cadena, los cuales están enlazados por
átomos intercalados de oxígeno tipo éter.

El epóxido polimérico resinoso, o poliéter gli-
cidílico de un fenol divalente, útil en la presente inven-
ción tiene una equivalencia en 1,2-epoxi mayor de 1,0.
15 Por equivalencia en 1,2-epoxi se alude al número medio de
grupos 1,2-epoxi.



20 contenidos en la molécula media del éter glicidílico. De-
bido al método de preparación de los poliéteres glicidíli-
cos, y al hecho de que generalmente son una mezcla de com-
puestos químicos que tienen pesos moleculares algo dife-
rentes y que contienen algunos compuestos en los que los
25 radicales glicidílicos terminales están en forma hidrata-
da, la equivalencia en epoxi del producto no es necesaria-
mente el número entero 2,0. En todos los casos es un va-
lor mayor que 1,0. Así, la equivalencia en 1,2-epoxi de
los poliéteres tiene un valor comprendido entre 1,0 y
30 2,0.



Para determinar el valor de 1,2-epóxido del poliéter glicidílico, se calienta una muestra pesada, dal éter con un exceso de cloruro de piridinio 0,2 N, en solu ción en cloroformo, a reflujo en el punto de ebullición durante 2 horas, con lo que el cloruro de piridinio clor hidrata los grupos epoxi formando grupos clorhidrina. Des pués de enfriar se titula el exceso de cloruro de piridi nio con hidróxido sódico 0,1 N, en metanol, hasta el pun to de viraje de la fenolftaleína.

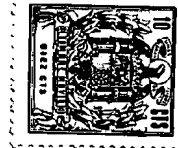
10 Se pueden preparar poliéteres glicidílicos y re sinas epoxi adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invención mezclando y haciendo reaccionar pro porciones de 1 a 2 moles de epihalohidrina, preferiblemen te epiclorhidrina, con aproximadamente una proporción de 15 1 mol de bisfenol A, en presencia de por lo menos un exce so estequiométrico de álcali, basado en la cantidad de ha lógeno.

En la preparación de epóxidos poliméricos resi nosos, se introducen y mezclan en un recipiente de reac ción álcali acuoso, bisfenol A y epiclorhidrina. El álca li acuoso sirve para disolver el bisfenol A con formación de las sales alcalinas del mismo. Se pueden mezclar el ál calí acuoso y bisfenol A, y añadir epiclorhidrina a los mismos, o se puede añadir a la epiclorhidrina una solu ción acuosa de álcali y bisfenol A. La mezcla resultante se calienta hasta una temperatura comprendida aproxima damente entre 80°C y 110°C, durante un período de tiempo que varía aproximadamente entre 0,5 horas y 3 horas, o más, dependiendo de las cantidades de reaccionantes usa das.



Al terminar el calentamiento se separa en capas la mezcla de reacción. La capa acuosa superior se separa y desecha, y la capa inferior se lava con agua caliente para separar el álcali y sal de halógeno, cloruro sódico en este caso, que no hayan reaccionado. Los éteres glicídicos o resinas epoxi curados de la presente invención son especialmente útiles para aplicaciones eléctricas. Por ejemplo, una mezcla de poliéteres glicídicos y catalizadores de curado se puede aplicar a alambres, cables y bobinas eléctricas y similares, como parte de barnices de impregnación y revestimiento. Las composiciones de poliéter glicídico catalizadas se pueden emplear también para aplicaciones de empotramiento y por colada. Se pueden empotrar o moldear otros tipos de equipos eléctricos, tales como transformadores, rectificadores y componentes electrónicos de diversas clases, dentro de las composiciones de poliéter glicídico completamente curado de la presente invención. Además, las resinas epoxi y los catalizadores de curado de la presente invención son excelentes adhesivos. Se pueden aplicar revestimientos sobre porcelana, papel, madera, metal y plásticos, y cuando las superficies revestidas se superponen y someten a presiones moderadas y se calientan a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 100°C y 200°C, se obtiene una unión desusadamente buena.

Los polímeros de poliuretano curados de la presente invención son útiles para muchas aplicaciones variadas. Son particularmente útiles para empotrar y encapsular equipo electrónico, y para muchas piezas de máquinas. Son productos que se pueden preparar a partir de los polí

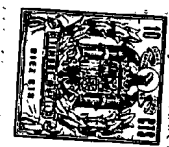


meros de poliuretano curado de la presente invención: cubiertas de rueda macizas para vehículos, herramientas mecánicas, piezas moldeadas, torneadas, obtenidas por colada o por inmersión, tales como anillos de techo, capchõs para perfiles, juntas de empaquetadura, marcos, esteras, tejas, tacones de calzado, mordazas de tractores, etc. Además, estos productos forman películas valiosas, en forma de hojas, películas para envolver, etc. Además, por el procedimiento de la presente invención se pueden preparar también productos celulares útiles como amortiguadores de vibración, etc, que se pueden expandir con un agente de expansión, o que son auto-expandibles.

Los siguientes ejemplos ilustran diversas formas de realización de la presente invención, y se han de considerar como no limitativos.

Ejemplo 1

Un total de 100 g de un polímero fluido de poliuretano terminado en isocianato (prepolímero A), preparado a partir de un politetrametilén glicol que tiene un peso molecular peso medio igual a 1700 y 2,4-diisocianato de tolieno, se calentó a 115°C y luego se mantuvo a 115°C bajo presión reducida durante un tiempo suficiente (aproximadamente 3 min.) para separar los gases atrapados. El prepolímero A tenía un peso molecular medio aproximadamente igual a 1800, una densidad de 1,06, una viscosidad de aproximadamente 16.000 cp a 30°C, y contenía aproximadamente 4,2% en peso de grupos isocianato libres. A esa cantidad desgasificada de prepolímero A se añadieron, con mezclado, 9,4 g de lauroguanamina que se había fundido



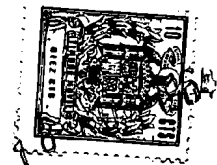
previamente, calentándola a 115°C. Después de que se hubo desgasificado la solución resultante, bajo una presión de aproximadamente 10 mm Hg durante aproximadamente 1,5 min, se formaron hojas por colada entre placas de vidrio revestidas de agente desmoldeador (separadas 1,8 mm entre sí). Las hojas se curaron durante aproximadamente 22 horas a 100°C, en una estufa con circulación de aire, y luego se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 7 días. Sobre las hojas flexibles, transparentes y elásticas obtenidas se midieron las siguientes propiedades físicas:

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	178
Alargamiento a la rotura, %	600
Resistencia al desgarre, kg/cm	56,5
Dureza Shore A	79
15 Dureza Shore D	35

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 2 : 1. En el polímero curado se derivaba del glicol un total del 76% en peso.

Ejemplos 2-3

En estos ejemplos se utilizó el método del Ejemplo 1 para preparar hojas de poliuretano curado a partir del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato empleado en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 2 se calentaron 100 partes en peso del prepolímero A a 115°C, bajo presión reducida para eliminar el gas atrapado. En la siguiente etapa se añadieron 10,6 g de lauroguanamina fundida a la cantidad desgasificada de prepolímero A, y la solución resultante se calentó bajo presión reducida, con agitación, a una temperatura de aproximadamente 115°C, para eliminar



5 cualquier gas atrapado, y luego se formaron hojas por colada entre placas de vidrio revestido separadas 1,8 mm entre sí. El producto se curó durante aproximadamente 22 horas a 100°C, y luego se dejó reposar a temperatura ambiente durante 7 días. Se obtuvieron hojas plásticas transparentes y flexibles.

10 En el Ejemplo 3, se añadieron con agitación 10,9 g de lauroguanamina fundida a 100 g de prepólimero A desgasificado, y la solución resultante se calentó bajo una presión de aproximadamente 10 mm Hg, durante aproximadamente 1 min, para eliminar los gases atrapados. Se formaron y curaron hojas de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2. Se obtuvieron hojas elásticas transparentes y flexibles.

15 Se determinaron las propiedades físicas de los productos de los Ejemplos 2 y 3, que se dan a continuación:

Ejemplo	2	3
Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	113	218
Alargamiento a la rotura, %	500	575
Resistencia al desgarre, kg/cm	37,6	44,9
Dureza Shore A	69	79
Dureza Shore D	25	-
Módulo de torsión, kg/cm ²		
a -54°C	-	1,8 x 10 ²
a -55°C	-	2,05 x 10 ²

30 En los Ejemplos 2 y 3, la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1,85. En el polímero curado del Ejemplo 2 un total del 75% en peso se

3 1840



derivó del poliol empleado, y en el Ejemplo 3 el número fue del 74,8%.

Ejemplos 4 a 7

5 Se realizaron cuatro experimentos adicionales
en los que se prepararon hojas de composiciones de polí-
mero de poliuretano curado a partir de porciones de prepo-
límero A desgasificado, usando el mismo método descrito
en el Ejemplo 1. En los Ejemplos 4 y 5 el agente de cura-
do empleado fue oleoguanamina, mientras que en los Ejem-
10 plos 6 y 7 el agente de curado fue estearoguanamina. En
la siguiente Tabla I se exponen los detalles pertinentes
relativos a estos experimentos.



TABLA I

POLIMEROS DE POLIURETANO CURADO A PARTIR DE ADIPIRENE I-100

Ejem- plo	Formulación		Condiciones de curado		Propiedades físicas				
	Prepolimero A (g)	Isocianato (g)	Estearoguanamina (g)	Temperatura (°C)	Tiempo	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	Alargamiento (%)	Resistencia al desgarre (kg/cm)	Dureza Shore A
4	100	14,1	---	100	aprox. 22 horas	121	450	48,4	68
5	100	14,1	---	100	aprox. 22 horas	118	500	---	64
6	100	---	16,05	100	aprox. 22 horas	272	565	53,0	77
7	100	---	16,05	100	aprox. 22 horas	422	575	---	75

* En estos dos ejemplos la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue de 1,66 : 1. En los polímeros curados de estos dos ejemplos, un total de 72,3% en peso se derivó del glicol empleado para formar el prepolímero.

** En los ejemplos 6 y 7 la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue de 1,87 : 1. En el polímero curado, 71,0% en peso se derivó del glicol.

26 B-2

3 4840



Ejemplo 8

A 100 g de polipropilén glicol (peso molecular número medio igual a 1000) que se había deshidratado a 110-120°C bajo presión reducida (de 0,3 a 0,5 mm Hg) se añadieron a temperatura ambiente, con agitación, 0,03 g de cloruro de benzoílo. En la siguiente etapa se añadieron lentamente, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación, 29,26 g de una mezcla de diisocianatos que contenía 80% en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y 20% en peso de 2,6-diisocianato de tolileno. El cloruro de benzoílo sirvió para evitar reacciones secundarias y para inducir la formación de un polímero lineal. La mezcla de reacción se calentó después a 80°C, se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora, y luego se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente. El polímero se calentó durante 3 horas a 120°C y a 0,05 mm Hg, para eliminar el diisocianato que no hubiera reaccionado. Después de un almacenamiento de 24 horas se determinó por análisis el contenido de NCO libre del prepolímero de poliuretano resultante (prepolímero B), que resultó ser de 3,93 %.

A 100 g de prepolímero B se añadieron 7,94 g de lauroguanamina, y la mezcla se calentó a 115°C con agitación. Mientras se mantenía a 115°C se desgasificó la solución bajo una presión reducida de aproximadamente 10 mm Hg. Se dio a la composición de poliuretano resultante forma de hojas por colada entre placas de vidrio revestidas de agente desmoldeante (separadas 1,8 mm entre sí), y se curó en una estufa con circulación de aire a 100°C, durante aproximadamente 22 horas. Las hojas presentaron las siguientes propiedades cuando se sometieron a ensayo des-



pués de habérselas dejado reposar a temperatura ambiente durante 7 días.

	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	. 124
	Alargamiento a la rotura, %	730
5	Resistencia al desgarre, kg/cm	26,9
	Dureza Shore A	72
	Dureza Shore D	29

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos NH₂ fue 1,15 : 1, y en el polímero curado un total del 73,7% en peso se derivó del glicol.

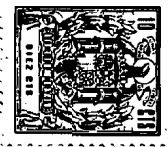
Ejemplo 9

En este ejemplo se preparó una composición de poliuretano a partir de 100 g de prepolímero B (véase en el Ejemplo 8 la descripción de este material) y 6,4 g de lauroguanamina, de la misma forma descrita en el Ejemplo 8. Con la composición de poliuretano resultante se formaron hojas por colada entre placas de vidrio revestidas con agente desmoldeante (separadas 1,8 mm entre sí), y se curó durante aproximadamente 22 horas a 100°C, en una estufa con circulación de aire. Después de haberse dejado reposar al producto a temperatura ambiente durante 7 días, se midieron las siguientes propiedades físicas:

	Resistencia de tracción a la rotura, kg/cm ²	85
25	Alargamiento a la rotura, %	1075
	Resistencia al desgarre, kg/cm	19,7
	Dureza Shore A	67
	Dureza Shore D	26

En este ejemplo, la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1,47 : 1. Un total de

30



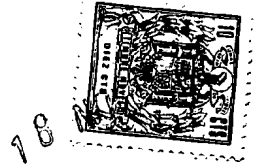
81,2% en peso del polímero curado se derivó del glicol.

Ejemplo 10

5 A 100 g de polipropilén glicol (peso molecular
número medio de 1000) que se había deshidratado durante
aproximadamente 1 hora a de 110°C a 120°C bajo presión re-
ducida de 0,3 a 0,5 mm Hg, y 4,1 g de 1,1,1-trimetilolpro-
pano, se añadieron con agitación 0,03 g de cloruro de ben-
zoílo. En la etapa siguiente se añadieron lentamente, bajo
10 atmósfera de nitrógeno y con agitación, 37,1 g de una mez-
cla de diisocianatos que contenía 80% en peso de 2,4-dii-
socianato de tolileno y 20% en peso de 2,6-diiisocianato de
tolileno. La mezcla de reacción se calentó a 80°C, se man-
tuvo a esa temperatura durante 1,0 hora, y luego se en-
15 frió lentamente hasta la temperatura ambiente. El políme-
ro se calentó durante 3 horas a 120°C y a 0,05 mm Hg, pa-
ra eliminar el diisocianato que no hubiera reaccionado.
Después de 24 horas de almacenamiento se determinó por
análisis el contenido en NCO libre del resultante prepolí-
20 mero de poliuretano terminado en isocianato (prepolímero
C), que resultó ser del 3,56%.

A 100 g de prepolímero C se añadieron 11,05 g
de lauroguanamina, a temperatura ambiente y con agitación.
Luego se calentó la mezcla a 115°C, y la solución resul-
25 tante se desgasificó a una presión de aproximadamente 10
mm Hg, y luego se obtuvieron hojas por colada entre pla-
cas de vidrio revestidas con agente desmoldeador (separa-
das 1,8 mm entre sí), y luego se curó en una estufa con
circulación de aire a 100°C, durante aproximadamente 22
30 horas. Las propiedades físicas de las hojas flexibles,

840



transparentes y elásticas, obtenidas se midieron después de haberse dejado reposar las hojas a temperatura ambiente durante 7 días. Se obtuvieron los siguientes valores:

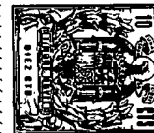
	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	61
5	Alargamiento a la rotura, %	170
	Resistencia al desgarre, kg/cm	1,4
	Dureza Shore A	80
	Dureza Shore D	40

10 La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 0,99 : 1. Un total de 63,3% en peso del polímero curado se derivó del glicol, el 1,2,6-hexano triol y el 1,1,1-trimetilolpropano.

Ejemplo 11

15 En este ejemplo se preparó un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato usando una mezcla de isómeros de diisocianato de tolileno, un polipropilén glicol de peso molecular número medio igual a 1000, y un poliéter tetrol (preparado a partir de óxido de propileno
20 y pentaeritrita) que tenía un peso molecular número medio igual a 500, un índice de hidroxilo de 448 y una viscosidad de 1472 cp a 25°C.

A 100 g de polipropilén glicol (peso molecular número medio igual a 1000) que se había deshidratado a
25 110-120°C bajo presión reducida (de 0,3 a 0,5 mm Hg) y 7,5 g del poliéter tetrol anteriormente mencionado, se añadieron con agitación, a temperatura ambiente, 0,03 g de cloruro de benzoílo. Se añadieron lentamente, bajo nitrógeno, 35,7 g de una mezcla de diisocianatos que cont
30 nía 80% en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y 20% de



2,6-diisocianato de tolileno. La mezcla de reacción se calentó a 80°C, se mantuvo a esa temperatura durante 1,0 hora, y luego se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente. Después se eliminó el diisocianato que no había reaccionado, calentando durante 3 horas a 120°C y 0,05 mm Hg. El contenido en NCO libre del resultante prepolímero de poliuretano terminado en isocianato (prepolímero D) se determinó por análisis después de haberse almacenado el producto a temperatura ambiente durante 24 horas, y resultó ser de 4,3%.

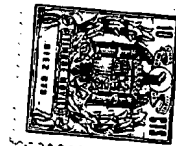
A partir de 100 g de prepolímero D y 11,5 g de lauroguanamina se prepararon y curaron hojas de la misma forma descrita en el Ejemplo 10. Las propiedades físicas de las hojas flexibles, transparentes y elásticas obtenidas se determinaron después de haberse dejado reposar las hojas durante 7 días. Los resultados fueron los siguientes:

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	68
Alargamiento a la rotura, %	225
Resistencia al desgarre, kg/cm	2,8
Dureza Shore A	79
Dureza Shore D	40

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1,17 : 1. En el polímero curado, 69,5% en peso se derivó del glicol y tetrol empleados.

Ejemplo 12

A 100 g de un polipropilén glicol (peso molecular número medio igual a 1000) que se había deshidratado previamente por calentamiento durante aproximadamente 1



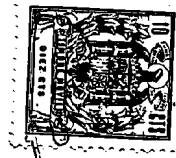
hora a una temperatura de 110-120°C y a una presión de 0,3-0,5 mm Hg, se añadió a una temperatura de 110°C un total de 9,0 g de lauroguanamina, con agitación. Luego se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta 35°C, con agitación y a una presión de aproximadamente 10 mm Hg, después de lo cual se añadió lentamente 29,0 g de una mezcla de isómeros de diisocianato de tolileno, que contenía 80% en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y 20% en peso de 2,6-diisocianato de tolileno. La mezcla turbia que resultó se calentó después, con agitación, a una presión de aproximadamente 10 mm Hg, a 150°C, y se mantuvo la temperatura a esa temperatura y presión hasta que se obtuvo una solución transparente (aproximadamente 20 min). En la etapa siguiente, se dió forma por colada de la solución transparente entre placas de vidrio revestidas con agente desmoldeador, mantenidas a 1,8 mm entre sí, y se curó durante aproximadamente 22 horas a 100°C.

Las propiedades físicas de las resultantes hojas elásticas, flexibles y transparentes, se midieron después de haberse dejado reposar los productos a temperatura ambiente durante 7 días. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	41,2
Alargamiento a la rotura, %	600
Resistencia al desgarre, kg/cm	22,4
Dureza Shore A	72
Dureza Shore D	35

La relación molar entre los grupos -NCO y los grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1,16 : 1. Un total del 72% en peso del polímero curado se derivó del glicol.

30 4840



Ejemplos 13 y 14

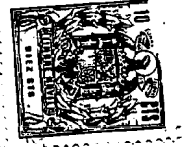
En estos ejemplos se prepararon polímeros de poliuretano de la misma forma descrita en el Ejemplo 12. A partir de estos polímeros se obtuvieron hojas por colada, y se curaron tal como se describe en el Ejemplo 12.

En el Ejemplo 13, el polímero de poliuretano se preparó a partir de 100 g de un polipropilén glicol (peso molecular número medio de 2000), 9,0 g de lauroguanamina, y 20,15 g de una mezcla que contenía 80% en peso de 2,4-diisocianato de tolueno y 20% en peso de 2,6-diisocianato de tolueno, mientras que en el Ejemplo 14 los ingredientes fueron 100 g de un polipropilén glicol (peso molecular número medio de 1000), 9,8 g de lauroguanamina y 25,5 g de la misma mezcla de diisocianato.

En ambos casos se obtuvieron hojas flexibles, elásticas y transparentes, que se sometieron a ensayo después de permanecer a temperatura ambiente durante 7 días, y se obtuvieron los siguientes resultados:

	<u>Producto del</u> <u>Ejemplo 13</u>	<u>Producto del</u> <u>Ejemplo 14</u>
Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	38,4	92
Alargamiento a la rotura, %	250	700
Resistencia al desgarre, kg/cm	21,5	21,5
Dureza Shore A	65	62
Dureza Shore D	28	30

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1,30 : 1 en el Ejemplo 13, y 1,0 : 1 en el Ejemplo 14. En el Ejemplo 13 un total del 77,4% en peso del polímero curado se derivó del glicol; en el



Ejemplo 14 este número fue del 74%.

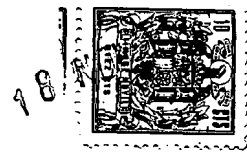
Ejemplo 15

5 Se añadió un total de 9,8 g de lauroguanamina,
con agitación, a una mezcla de 100 g de un polipropilén
glicol (peso molecular número medio de 1000) y 4,02 g de
1,2,6-hexanotriol, mantenida a una temperatura de 110°C.
El polipropilén empleado se había deshidratado previamente
10 te por calentamiento durante 1 hora a una temperatura de
110-120°C y a una presión de 0,3-0,5 mm Hg. Luego se dejó
enfriar la mezcla de reacción a 35°C, con agitación; y a
una presión de aproximadamente 10 mm Hg, después de lo
cual se añadió lentamente 42,7 g de una mezcla de isómeros
de diisocianato de tolileno que contenía 80% en peso de
15 2,4-diisocianato de tolileno y 20% en peso de 2,6-diiso-
cianato de tolileno. Se obtuvo una mezcla turbia que se
calentó después a 150°C, con agitación y a una presión de
aproximadamente 10 mm Hg, y luego se mantuvo bajo estas
condiciones hasta que se obtuvo una solución transparente.

20 Se prepararon, curaron y ensayaron hojas del po-
límero de poliuretano, tal como se describe en el Ejemplo
13. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	60,5
Alargamiento a la rotura, %	85
25 Resistencia al desgarre, kg/cm	0,7
Dureza Shore A	80
Dureza Shore D	43

30 En este Ejemplo, la relación molar entre grupos
-NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1,05 : 1. En el polí-
mero curado un total de 66,4% en peso se derivó del diol



y triol.

Ejemplos 16 y 17

Se prepararon, curaron y sometieron a ensayo, de la misma forma que se expone en el Ejemplo 14, dos polímeros adicionales de uretano. En ambos de estos ejemplos se empleo una mezcla de polioles. Se exponen a continuación las formulaciones y los resultados obtenidos al someter a ensayo las hojas flexibles, transparentes y elásticas preparadas.

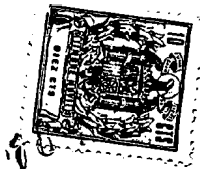
Formulación	Ejemplo 16 (g)	Ejemplo 17 (g)
Polipropilén glicol (peso molecular número medio de 1000)	100	100
1,1,1-trimetilolpropano	4,02	---
Poliéter tetrol [■]	---	8,25
Diisocianato de tolileno [■]	42,7	40,0
Lauroguanamina	9,8	9,8

[■] Material preparado haciendo reaccionar óxido de propileno y pentaeritrita, y que tiene un peso molecular número medio igual a 500, un índice de hidroxilo igual a 448 y una viscosidad de 1472 cp a 25°C.

[■] Mezcla que contiene 80% en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y 20% en peso de 2,6-diisocianato de tolileno.

Resultados del ensayo	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	42,6	25,7
Alargamiento a la rotura, %	200	150
Resistencia al desgarre, kg/cm	2,5	0
Dureza Shore A	79	75
Dureza Shore D	38	40

3. 234



5

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue de 1,05 : 1 en el Ejemplo 16; en el Ejemplo 17 fue 1,07 : 1. En el polímero curado del Ejemplo 16 el tanto por ciento en peso derivado del glicol y 1,1,1-trimetilolpropano fue 66,4%, mientras que en el Ejemplo 17 un total de 68,5% en peso se derivó del glicol y tetrol.

Ejemplo 18

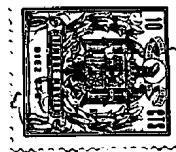
10

En este ejemplo se empleó un poliéster terminado en hidroxilo, preparado a partir de ácido adípico y un poliéter polirol que tenía un índice de hidroxilo de aproximadamente 165, una viscosidad de 160-240 cp a 20°C (solución al 70%) y un peso equivalente igual a 337. A 100 g del poliéster anteriormente mencionado, que se había deshidratado calentándolo durante aproximadamente 1 hora a 110°C y a una presión de 0,3 a 0,5 mm Hg, calentado a 115°C, se añadieron 29,0 g de lauroguanamina. Luego se añadieron 51,6 g de una mezcla de diisocianatos de tolileno que contenía 80% en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y 20% en peso de 2,6-diisocianato de tolileno, y la solución resultante se desgasificó a 115°C, a una presión de 10 mm Hg. El polímero de poliuretano tipo poliéster se comprimió sobre una placa (hoja de compresión) para formar una hoja de aproximadamente 2,5 mm de espesor, que se curó durante 16 horas a 100°C en una estufa con circulación de aire. Se midieron las propiedades físicas de la hoja resultante, opaca, elástica y flexible, y se obtuvieron los siguientes resultados:

15

20

25



se prepararon hojas curadas a partir de 34 g de lauroguanamina y 100 g de la misma resina epoxi utilizada en el Ejemplo 19. Se midieron las siguientes propiedades físicas, después de haberse dejado reposar las hojas curadas, flexibles, transparentes y elásticas, durante 7 días a temperatura ambiente:

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm² 750
Dureza Shore D 755
79

El valor de la relación molar entre grupos -OH y grupos -NH₂ fue 1 : 1. En este ejemplo, las unidades epoxi comprendieron aproximadamente 73% en peso de la resina epoxi curada.

Ejemplo 21

Un total de 84 g de un triol de poliéter propilénico, que tenía un peso molecular número medio igual a 3000, se mezclaron bajo argon, con agitación y a temperatura ambiente, con 16 g de un triol de poliéter propilénico de un peso molecular número medio igual a 400. A los trioles mezclados se añadieron con agitación, bajo argon, 25,8 g de 2,4-diisocianato de tolueno, y la mezcla resultante se calentó a unos 80°C y se mantuvo a esa temperatura durante 90 min. El resultante prepolímero de poliuretano no terminado en isocianato se dejó enfriar y se analizó para determinar el contenido total en NCO. Basado en el contenido en NCO, se calculó que el peso molecular era igual a 2000.

Se fundió un total de 20,0 g de lauroguanamina, y luego se añadieron, con efecto de mezclado, a 100 g del prepolímero anteriormente preparado, que se había calenta

30 4840



tante fue 7,45%, y el peso molecular calculado fue 1700.

Se fundió lauroguanamina (23,5 g) y luego se añadió, con efecto de mezclado, a 100 g del prepólimero, que se habían calentado a aproximadamente 115°C. La solución resultante se desgasificó a 115°C durante aproximadamente 30 seg, luego se le dió forma de hojas por colada entre placas de vidrio revestidas de agente desmoldador (separadas 1 mm entre sí), y se curó el material polimérico durante aproximadamente 18 horas a 100°C. Las resultantes hojas transparentes, incoloras y flexibles se sometieron a ensayo después de reposar en un desecador a vacío durante 7 días y después de haberse mantenido durante un período adicional de 7 días a 22,2°C y humedad relativa del 50%, y se obtuvieron los siguientes resultados:

15	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	190
	Alargamiento a la rotura, %	150
	Resistencia al desgarre, kg/cm	215
	Módulo, kg/cm ²	
	alargamiento del 100%	129
20	Dureza Shore A	90

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1. Un total de 62,3% en peso de este polímero curado se derivó de los trioles usados.

Ejemplo 23

25

A partir de 100 g de un politetrametilén glicol que tenía un peso molecular medio igual a 1770, 19,7 g de 2,4-diisocianato de tolileno y 11,6 g de lauroguanamina, se prepararon hojas transparentes, elásticas y flexibles, y se curaron de la misma forma expuesta en el Ejemplo 21.

30

3 4840



18

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	176
Alargamiento a la rotura, %	70
Resistencia al desgarre, kg/cm	215

5 En este ejemplo, la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 0,95 : 1. Un total de 55,3% en peso del polímero curado se derivó del poliéster.

Ejemplo 19

10 Un total de 67,9 g de lauroguanamina se fundió y vertió, con mezclado, en 100 g de un éter diglicídico de bisfenol A que tenía un peso molecular aproximadamente igual a 380, una densidad aproximadamente igual a 1,16 a 25°C, y un equivalente en epóxido de aproximadamente 190, para formar una suspensión que se calentó después a 130°C, produciendo una masa fundida transparente. Se prepararon 15 hojas por colada del material transparente entre placas de vidrio mantenidas a 1,8 mm de separación entre sí. Las hojas, después de ser curadas por calentamiento en estufa con circulación de aire, durante 4 horas a 100°C y luego 20 a 140°C durante 4 horas adicionales, se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 7 días. Al someter a ensayo las hojas transparentes y elásticas obtenidas, se obtuvieron los siguientes resultados:

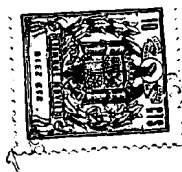
Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	565
25 Dureza Shore A	81

El valor de la relación molar entre grupos -OH y grupos -NH₂ fue 1 : 1. Las unidades epoxi comprendían aproximadamente 59,5% en peso de la resina curada.

Ejemplo 20

30 Usando el mismo método expuesto en el Ejemplo 18,

30-404



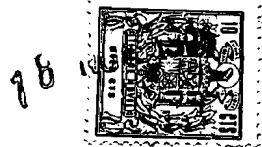
do a unos 115°C. La solución resultante se desgasificó a 115°C durante aproximadamente 30 seg; luego se formaron hojas por colada entre placas de vidrio revestidas con agente desmoldeador (separadas 1 mm entre sí), y las hojas se curaron durante 18 horas a 100°C. Después de haber dejado que las hojas flexibles, transparentes e incoloras así formadas reposasen, en un desecador bajo vacío durante 7 días, y después de mantenerlas durante 7 días adicionales a 22,2°C y a una humedad relativa del 50%, se midieron las siguientes propiedades físicas:

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	120
Alargamiento a la rotura, %	225
Resistencia al desgarre, kg/cm	160
Módulo, kg/cm ²	
alargamiento del 100%	65
alargamiento del 200%	105
Dureza Shore A	85

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1. En este polímero de poliureta no curado, 66,5% en peso se derivó de los trioles empleados.

Ejemplo 22

En este ejemplo se preparó un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato a partir de 76 g de un triol de poliéter propilénico de peso molecular número medio igual a 3000, 24 g de un triol de poliéter propilénico de peso molecular número medio igual a 400, y 30,6 g de 2,4-diisocianato de tolueno, de la forma expuesta en el Ejemplo 21. El contenido en -NCO del prepolímero resul



El prepolímero tenía un contenido en NCO igual al 3,65%, y un peso molecular medio de 2300.

Después de dejarse reposar en un desecador a vacío durante 7 días, y después de mantenerse durante un período adicional de 7 días a 22,2°C y humedad relativa del 50%, las hojas curadas se sometieron a ensayo y se obtuvieron los siguientes resultados:

	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	174
	Módulo, kg/cm ²	
10	alargamiento del 100%	28,9
	alargamiento del 200%	36,1
	Dureza Shore A	80

En el polímero curado, 75% en peso se derivó del glicol usado. La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1.

Ejemplo 24

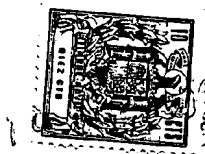
A partir de un total de 100 g de poliadipato de etileno que tenía un peso molecular número medio de 1500, 23,2 g de 2,4-diisocianato de tolueno y 14,2 g de lauroguanamina, se prepararon y curaron hojas tal como se describe en el Ejemplo 21. Se obtuvieron materiales transparentes, flexibles y elásticos. Se calculó que el peso molecular medio del prepolímero fue 1870, y el contenido en NCO resultó ser del 4,5%.

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1. Un total de 71,5% en peso del polímero curado se derivó del poliadipato de etileno.

Ejemplos 25 a 28

En estos ejemplos se prepararon hojas de poli-

3 4840

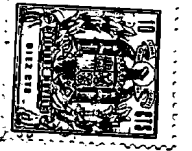


mero de poliuretano curado a partir de polipropilén glicol, 2,4-diisocianato de tolileno y lauroguanamina, de la misma forma expuesta en el Ejemplo 21. En el Ejemplo 25 se usaron 100 g de un polipropilén glicol de peso molecular número medio igual a 800, 43,5 g de 2,4-diisocianato de tolileno, y 22,8 g de lauroguanamina; en el Ejemplo 26 se utilizaron 100 g de un polipropilén glicol de peso molecular número medio igual a 1000, 34,8 g de 2,4-diisocianato de tolileno, y 18,8 g de lauroguanamina; en el Ejemplo 27 los ingredientes fueron 100 g de un polipropilén glicol de peso molecular número medio igual a 1300, 26,8 g de 2,4-diisocianato de tolileno, y 16,3 g de lauroguanamina; mientras que en el Ejemplo 28 se utilizaron 100 g de un polipropilén glicol que tenía un peso molecular medio igual a 1500, 23,2 g de 2,4-diisocianato de tolileno, y 14,3 g de lauroguanamina. En cada uno de los ejemplos, 100 g del prepolímero respectivo se convirtieron en hojas por colada, y se curaron de la forma descrita en el Ejemplo 21. Las hojas transparentes, flexibles y elásticas así formadas se sometieron a ensayo, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Producto del Ejemplo	25	26	27	28
Resistencia de rotura a la tracción (kg/cm ²)	84	47,8	17,9	8,6
Alargamiento a la rotura, %	500	710	525	350
Módulo, kg/cm ²				
alargamiento del 100%	52,8	33,8	13,4	7,8
alargamiento del 200%	63,5	42,2	16,9	8,5
Dureza Shore A	82	80	73	70

El contenido en NCO (%) de los prepolímeros de

30 4840



5 estos ejemplos (valor A); el peso molecular medio de los prepolímeros (valor B); el tanto por ciento en peso del polímero final de poliuretano curado derivado del glicol (valor C); y la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ (valor D) fueron los siguientes:

Ejemplo	25	26	27	28
Valor A	7,15	5,95	5,16	4,52
Valor B	1170	1410	1630	1860
Valor C	57,0	62,5	68,0	71,0
10 Valor D	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1

Ejemplo 29

15 Se preparó un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato añadiendo, bajo argón, 2 moles (336 g) de diisocianato de hexametileno a 1 mol (800 g) de poli-
propilén glicol que tenía un peso molecular número medio
igual a 800, con agitación. La mezcla resultante se calen-
10 tó a 80°C, y se mantuvo a esa temperatura durante 90 min.
Se midió el contenido en NCO (%), y resultó ser de 6,83,
20 y se calculó que el peso molecular medio era de 1230.

Se fundió un total de 10,9 g de lauroguanamina
y se añadió, junto con 3,6 g de trimetilolpropano, con
efecto de mezclado, a 100 g del prepolímero anteriormente
preparado, que se había calentado a una temperatura de
25 115°C. La solución resultante se desgasificó a 115°C du-
rante aproximadamente 30 seg, a una presión de aproxima-
damente 3 mm Hg, y luego se formaron hojas por colada en-
tre placas de vidrio mantenidas a una separación de 1 mm,
y finalmente se curó durante 18 horas a 100°C. Se obtuvie-
30 ron hojas turbias, translúcidas y flexibles.

30 4830



Del glicol empleado se derivó un 62,5% en peso del polímero de poliuretano curado. La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1.

Ejemplo 30

5

En este ejemplo se prepararon hojas de polímero de poliuretano curado a partir de 2 moles (336 g) de diisocianato de hexametileno, 1 mol (800 g) de un polipropilén glicol que tenía un peso molecular número medio igual a 800, 15,3 g de lauroguanamina y 1,8 g de trimetilolpropano, de la misma forma descrita en el Ejemplo 19. El prepolímero preparado tenía un contenido en -NCO (%) igual a 6,83, y el peso molecular medio fue de 1230.

10

Las hojas turbias, translúcidas y flexibles así preparadas se mantuvieron en un desecador a vacío durante 7 días, se mantuvieron durante 7 días adicionales a 22,2°C y humedad relativa del 50%, y luego se sometieron a ensayo. Se obtuvieron los siguientes valores:

15

Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	57,7
20 Alargamiento a la rotura, %	200
Módulo, kg/cm ²	7,1
alargamiento del 100%	51,4
Dureza Shore A	87

25

El tanto por ciento en peso del polímero final de poliuretano curado derivado del glicol fue 61. La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1.

Ejemplo 31

30

En este ejemplo se preparó un prepolímero de po

374840



liuretano terminado en isocianato a partir de 136 g de un polipropilén glicol que tenía un peso molecular medio igual a 2000, 64 g de un polipropilén glicol que tenía un peso molecular número medio igual a 400, y 77 g de 2,4-diisocianato de tolieno, de la misma forma descrita en el Ejemplo 30. El contenido en NCO (%) del prepolímero fue 6,55, y el peso molecular número medio fue 1280.

Se prepararon hojas curadas de poliuretano a partir de 100 g del prepolímero preparado tal como se ha descrito anteriormente, 18,6 g de lauroguanamina y 0,7 g de trimetilolpropano, de la misma forma descrita en el Ejemplo 29. Las hojas incoloras, transparentes y flexibles así obtenidas se sometieron a ensayo, y se obtuvieron los siguientes valores:

15	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	132,2
	Alargamiento a la rotura, %	625
	Módulo, kg/cm ²	
	alargamiento del 100%	42,9
	alargamiento del 200%	57
20	Dureza Shore A	87

En el polímero de poliuretano curado preparado en este ejemplo, 60,5% en peso se derivó de los polipropilén glicoles. La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1.

25 Ejemplos 32 y 33

En estos dos ejemplos se empleó un prepolímero de poliuretano preparado tal como se describe en el Ejemplo 31. En el Ejemplo 32, se prepararon hojas a partir de 100 g del prepolímero, 14,5 g de lauroguanamina y 2,1 g



de trimetilolpropano, las cuales se curaron y sometieron a ensayo igual que en el Ejemplo 30, mientras que en el Ejemplo 32 las hojas se prepararon, curaron y sometieron a ensayo de forma similar, a partir de 100 g del prepolí-
 5 mero y 20,8 g de lauroguanamina.

Las propiedades físicas de las resultantes ho-
 jas transparentes, incoloras y flexibles producidas fueron las siguientes:

	Polímero curado del	Ejemplo 32	Ejemplo 33
10	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	139	143
	Alargamiento a la rotura, %	500	510
	Módulo, kg/cm ²		
	alargamiento del 100%	32,4	47,5
15	alargamiento del 200%	49,3	62,8
	Dureza Shore A	81	87

En ambos de estos ejemplos, la relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1. El tanto por ciento en peso del polímero curado derivado
 20 de los glicoles fue 61,7 en el Ejemplo 32 y 59,6 en el Ejemplo 33.

Ejemplo 34

Se preparó un prepolímero de poliuretano mez-
 25 clando a temperatura ambiente, bajo argón, 136 g de un polipropilén glicol que tenía un peso molecular número medio de 4000, 64 g de un polipropilén glicol de un peso molecular medio igual a 4000; calentando la mezcla así preparada a 80°C, y continuando luego el calentamiento a esa
 30 temperatura durante 90 min.

3 4840

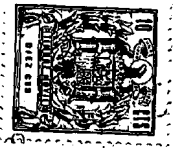


A un total de 30 g del prepolímero anteriormente descrito, a 115°C, se añadieron con agitación 6,25 g de lauroguanamina fundida, y la solución resultante se calentó a esa temperatura bajo presión de 3 mm Hg durante aproximadamente 30 seg, para eliminar los gases atrapados.

Con la solución transparente se formaron después hojas por colada entre placas de vidrio revestidas con agente desmoldeador (separadas 1 mm entre sí), y se curó a 100°C en una estufa con circulación de aire, durante 20 horas. Las hojas transparentes y elásticas se dispusieron en un desecador de vacío durante 7 días, y luego se mantuvieron a 22,2°C y humedad relativa del 50% durante un período adicional de 7 días. Al someterlas a ensayo se obtuvieron los siguientes valores:

15	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	141
	Alargamiento a la rotura, %	510
	Módulo, kg/cm ²	
	alargamiento del 100%	47,2
	alargamiento del 200%	62,5
20	alargamiento del 300%	75
	Dureza Shore A	87

La parte restante del prepolímero anteriormente preparado se dejó reposar en un recipiente de vidrio, bajo argon, a temperatura ambiente durante 1 mes. Después se disolvió el prepolímero en tetrahidrofurano a aproximadamente 70°C, formando una solución que contenía aproximadamente 10% en peso del prepolímero. Se prepararon hojas por colada de la solución sobre una placa de vidrio revestida con agente desmoldeador, dejando evaporar al disolvente durante aproximadamente 18 horas y, finalmente, cu-



rando en una estufa con circulación de aire, a 100°C durante 4 horas. Las hojas transparentes y elásticas así obtenidas se sometieron a ensayo, y se obtuvieron los siguientes resultados:

5	Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ²	60
	Alargamiento a la rotura, %	..520
	Módulo, kg/cm ²	...:
	alargamiento del 100%	...36,6
	alargamiento del 200%	...45,7
10	alargamiento del 300%	...49,2

La relación molar entre grupos -NCO y grupos -OH + grupos -NH₂ fue 1 : 1. Un total del 59,6% en peso del polímero curado final (ambos productos) se derivó de los glicoles.

15 Este ejemplo ilustra que una mezcla de un prepolímero de poliuretano y agente de curado de guanamina de la presente invención es estable durante un extenso período de tiempo y que, al final de tal período de almacenamiento, la mezcla se puede curar para formar un producto de poliuretano que tiene propiedades físicas convenientes.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de octubre de 1.963, bajo el número 315.683, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



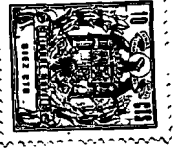
N O T A

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

1.- Un procedimiento para preparar un polímero de poliuretano curado, caracterizado por mezclar (A) 100 partes en peso de un polímero de poliuretano terminado en isocianato preparado haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un poliéter poliol que tiene un peso molecular número medio entre 400 y 10000 o un poliéster terminado en hidróxilo que tiene un peso molecular número medio de entre 500 y 5000 con (B) desde alrededor de 5 hasta aproximadamente 60 partes en peso de un compuesto de guanamina que consta de caproguanamina, de pelargonoguanamina, lauroguanamina, estearoguanamina, oleoguanamina o 2-etilhexano-guanamina, y calentar después la mezcla a una temperatura entre aproximadamente 80° hasta 190°C para producir un polímero de poliuretano curado.

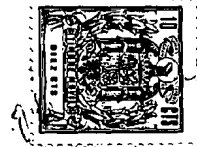
2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que hay aproximadamente 0,75 hasta 1,1 grupos de -NCO por cada grupo -OH y aproximadamente 0,5 hasta 1,1 grupos -NCO por cada grupo -NH₂ y estando aproximadamente 50 hasta 85 por ciento en peso de dicho polímero curado derivado de dicho poliéter poliol.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el poliisocianato orgánico es 2,4-diisocianato de tolileno, o diisocianato de hexametileno.



- 5 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el poliisocianato orgánico es una mezcla de 80 por ciento en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y 20 por ciento en peso de 2,6-diisocianato de tolileno.
- 10 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el poliéster terminado en hidróxilo es uno formado haciendo reaccionar por lo menos un glicol y por lo menos un ácido dicarboxílico.
- 15 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el poliéster es un poliadipato de etileno de peso molecular 1.500.
- 20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el poliéter poliol es una mezcla de un triol de poliéter propileno de un peso molecular medio de 3000 y un triol de poliéter de propileno de un peso molecular de medio de 400.
- 25 8.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el poliéter poliol es un politetrametilen glicol de un peso molecular medio de 1,700, el poliisocianato orgánico es 2,4-diisocianato de tolileno y el compuesto de guanamina es lauroguanamina.
- 30 9.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el poliéter poliol es un politetrametilen glicol de peso molecular 1.700, el poliisocianato orgánico es 2,4-diisocianato de tolileno, y el compuesto de guanamida es oleoguanamina o estearoguanamina.

204800



10.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el poliéter polioliol es un polipropileno glicol de un peso molecular medio de 1.000, el poliisocianato orgánico es un 2,4-diisocianato de tolueno y el compuesto de guanamina es lauroguanamina.

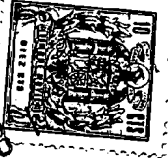
11.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el poliéter polioliol es polipropileno glicol de un peso molecular medio de 1.000, el poliisocianato orgánico es diisocianato de hexametileno y el compuesto de guanamina es lauroguanamina.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el poliéster es un poliadiato de etileno de un peso molecular medio de 1.500, el poliisocianato orgánico es 2,4-diisocianato de tolueno y el compuesto de guanamina es lauroguanamina.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el poliéter polioliol empleado se mezcla con un material que consta de glicerina, 1,2,6-hexano triol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetilol etano, o un poliéter tetrol preparado de óxido de propileno y pentaeritritol, siendo la cantidad de dicho material de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso del polioliol empleado.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el poliéter polioliol es un polipropileno glicol de un peso molecular medio de 1000.

15.- Un procedimiento según una cualquiera de



las precedentes reivindicaciones, caracterizado por una
 modificación que consiste en hacer reaccionar (1) un po-
 liisocianato orgánico, (2) un material que constá de un
 poliéter poliol que tiene un peso molecular medio entre
 5 aproximadamente 400 y 10000 y un poliéster terminado en
 hidroxilo que tiene un peso molecular medio de entre 500
 y 5000, y (3) un compuesto de guanamina que consta de ca-
 proguanamina, pelargónoguanamina, lauroguanamina, estearo
 guanamina, oleoguanamina y 2-etil-hexano guanamina y calen
 10 tar después la mezcla a una temperatura entre aproxima-
 damente 80° y 190° para producir un polímero de poliuretano
 curado; siendo seleccionadas las proporciones de los reac-
 cionantes de modo que haya aproximadamente 0,75 a 1,0 gru-
 pos -NCO por cada grupo -OH y aproximadamente 0,5 hasta
 15 1,0 grupos -NCO adicionales por cada grupo -NH₂; estando
 aproximadamente 50 hasta 85 por ciento en peso del políme-
 ro curado resultante derivado del poliéter poliol y estan-
 do aproximadamente 4 hasta aproximadamente 40 por ciento
 en peso del polímero de poliuretano curado resultante de-
 20 rivado del compuesto de guanamina.

16.- Un procedimiento de producir un producto
 resinoso curado, caracterizado por mezclar un poliéter
 glicidílico derivado de una epihalohidrina y un compues-
 to polivalente que consta de alcoholes polivalentes o fe-
 25 noles polivalentes con aproximadamente 5 por ciento hasta
 aproximadamente 60 por ciento en peso basado en el peso
 del poliéter de un compuesto de guanamina que consta de
 caproguanamina, pelargonoguanamina, lauroguanamina, estea
 roguanamina oleoguanamina y 2-etil-hexano guanamina y ca-
 30 lentar después la mezcla a una temperatura de aproxima-

4840



mente 80° hasta aproximadamente 190°C para formar un producto resinoso curado duro.

17.- Un procedimiento para preparar un ~~pefímero~~ de poliuretano curado.

5

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

Esta Memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

18 NOV. 1964

[Handwritten signature]

3. 4840

[Handwritten initials]