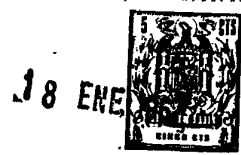


336216



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

BOSTIK, S. A. - de nacionalidad española - con domicilio en calle  
San Quintín, nº 41, BARCELONA,

por :

"Procedimiento de obtención de composiciones fluidas con propiedades  
reológicas mejoradas".

-----:OO:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

El presente invento se refiere a un procedimiento de obtención de composiciones orgánicas líquidas, y especialmente de materiales de ese tipo con propiedades reológicas mejoradas por aumento de su viscosidad.



Las composiciones orgánicas líquidas son sumamente numerosas, lo mismo que sus aplicaciones en diversas fases de elaboración. Comprenden, entre otros, disolventes y otros materiales para elaborar líquidos, tales como lubricantes, diversos polímeros sintéticos utilizados para la obtención de piezas moldeadas, revestimientos, piezas coladas, películas, fibras y otros artículos similares. Ejemplos de estos disolventes son los diversos alcoholes, cetonas, éteres, etc. Los lubricantes pueden estar representados por algunos hidrocarburos líquidos, poliésteres, poliéteres, siliconas, etc., y los materiales poliméricos sintéticos pueden ser poliuretanos, poliepóxidos y poliésteres, entre otros.

El medio ambiente de elaboración en que tales composiciones orgánicas líquidas actúan ó son empleadas, con frecuencia mejora por lo menos cuando su viscosidad está comprendida dentro de cierto margen. En muchos casos, esto puede implicar un aumento de viscosidad sobre la normal del líquido. En este sentido se emplea aquí la expresión "viscosidad aumentada", y de modo similar se hace referencia a la mejora de las propiedades reológicas. De conformidad con esta definición, puede ser conveniente aumentar la viscosidad de diversos disolventes, ó espesarlos, a fin de regular mejor su velocidad de evaporación. También conviene en muchos casos aumentar la viscosidad de diversos hidrocarburos y otros líquidos orgánicos, como glicoles, a fin de aumentar su eficacia como lubricantes. Por ejemplo, es posible espesar los hidrocarburos líquidos para darles la forma designada generalmente por grasas.

En cuanto a los polímeros sintéticos empleados para obtener objetos moldeados ó colados, etc., las cuestiones de viscosidad son de suma importancia. Estos materiales, que pueden estar representados por los uretanos, se obtienen primero en estado líquido ó fluido, lo cual facilita su introducción en los moldes, debiéndose entender que



336216

este término comprende no sólo los moldes propiamente dichos sino también los elementos para la obtención de revestimientos, películas, etc. En estado líquido ó flúido, los materiales moldeables se pueden ajustar mejor a la forma y los detalles del molde. Después de introducir los materiales en el molde se hacen pasar de su estado líquido ó flúido al sólido, para obtener el producto final.

A fin de moldear ó colar materiales poliméricos sintéticos de un modo expeditivo, puede no bastar tenerlos en estado líquido ó flúido al llevarlos al molde. Generalmente, el proceso es algo más complicado, por requerirse una determinada viscosidad cuando se introducen en el molde. En algunos casos, además, puede ser ventajoso que tengan cierta viscosidad exacta ó aproximada inmediatamente después de esa introducción. Dicho de otro modo, hay que considerar una viscosidad de naturaleza adecuada en relación con un momento dado, ó respecto a uno ó varios puntos de elaboración en un ciclo de moldeo. Esto sucede en particular al colar en moldes relativamente abiertos ó no cerrados totalmente, como ocurre al conformar películas, fibras ó filamentos, ó bien al aplicar masillas ó materias taponadoras directamente, como ocurre en trabajos de arquitectura. Tomando como ejemplo esto último, conviene que los materiales, una vez introducidos en el molde, sean capaces de nivelarse y de adquirir el estado sólido rápidamente, pues de otro modo, la masilla ó el material colado sólido obtenido disminuye de dimensiones, ó se pandea ó alabea, ó puede salirse de la junta ó encaje en que se haya introducido.

Para resolver el problema del pandeo que se presenta con masillas ó similares y con otras piezas moldeadas ó coladas, etc. ya mencionadas, se acostumbra a añadir, como complemento del proceso, ciertos agentes tixotrópicos ó espesantes, que pueden designarse por antiflexivos. Lo mismo se ha hecho cuando interesaba espesar otras composiciones orgánicas flúidas. Sin embargo, los espesantes se añaden a



materiales poliméricos sintéticos como los enumerados, antes ó duran-  
te el proceso, a fin de que sean eficaces cuando los materiales se en-  
uentran en forma líquida ó flúida. Ejemplos de tales agentes com-  
prenden cargas no reactivas representadas por las diversas sílices co-  
5 loidales, aceites de ricino hidrogenados, bentonitas de superficie mo-  
dificada, etc. Pero el empleo de estos agentes ha dado sólo un resul-  
tado parcialmente satisfactorio. Las cantidades requeridas para con-  
seguir suficiente espesamiento han sido a veces relativamente grandes,  
hasta el punto de perjudicar diversas otras operaciones, así como las  
10 propiedades del producto resultante de los materiales moldeados. Ade-  
más, el consumo relativamente grande de materiales implica graves con-  
sideraciones de orden económico.

El procedimiento objeto de la presente patente tiene por finali-  
dad proporcionar composiciones orgánicas líquidas ó flúidas dotadas  
15 de propiedades reológicas mejoradas en virtud de su mayor viscosidad  
ó de un espesamiento adecuado, y especialmente composiciones orgáni-  
cas flúidas constituidas por materiales poliméricos sintéticos que  
puedan ser moldeados, colados, solidificados, etc., para obtener pro-  
ductos con mejores propiedades antiflexivas, así como para obtener  
20 directamente masillas de aplicación en la industria de la construcción  
ó en trabajos arquitectónicos.

Esencialmente, este procedimiento consiste en efectuar la sol-  
vatación ó solubilización de difenildisocianato de metileno y de ci-  
clohexilamina en ciertas composiciones flúidas.

25 En la práctica de este procedimiento se puede partir de ciertas  
composiciones orgánicas líquidas en las que los aditivos a emplear se  
puedan solvatar ó solubilizar. El término solvatación puede incluir  
la suspensión. Aunque las composiciones así elaborables pueden de-  
terminarse por experimentación, es también factible hacerlo de ante-  
mano atendiendo a su número de enlaces de hidrógeno y a sus parámetros  
30



de solvatación. Generalmente, las composiciones orgánicas flúidas se pueden elaborar si tienen un número de enlaces de hidrógeno reducido ó intermedio, numéricamente menor de 2,0, y además, un parámetro de solubilidad inferior a unos 14,5. El modo de establecer el parámetro de solubilidad de un líquido orgánico dado se indica con detalle en el Official Digest de la Federation of Societies for Paint Technology, páginas 726 y siguientes, octubre 1955. El número de enlaces de hidrógeno de algunos líquidos orgánicos puede determinarse como se describe en la citada publicación, páginas 30 y siguientes, enero 1962.

El presente procedimiento se puede aplicar a gran número de compuestos orgánicos líquidos. Un grupo de compuestos se puede representar por diversas composiciones utilizables como disolventes, y que incluyen alcoholes : metílico, etílico, isopropílico, N-propílico, N-butílico, isobutílico, metilisobutílico, etc.; ésteres : acetato de etilo, de isopropilo, de N-butilo, de butilo secundario, de amilo, de hexilo, etc.; ésteres glicólicos : monometílico de etilenglicol, monoetílico de etilenglicol, monoetílico de metilenglicol, monobutílico de dietilenglicol, etc.; cetonas : acetona, metiletilcetona, metilisobutiloetona, isofoxona; hidrocarburos alifáticos : hexano, heptano, etc.; aromáticos : benceno, tolueno, xileno, etc., y halogenados : tetracloruro de carbono, tricloroetileno, cloroformo, etc.; nitroparafinas : nitroetano, nitropropano, nitropropano secundario, etc.

Otro grupo de compuestos a los que puede aplicarse el procedimiento objeto de esta patente son los líquidos que sirven como lubricantes, tales como hidrocarburos alifáticos de cadena larga : octano, dodecano, octadecano, etc.; glicoles : dietilenglicol, etc.; y también carbonato de etileno, silicomas y algunos hidrocarburos fluorados. Igualmente sirven algunos materiales poliméricos como poliéster-uretanos, poliéster-uretanos, poliepóxidos, etc.

- 6 - 336216



El presente procedimiento se lleva a cabo solvatando en las pre-  
citadas composiciones orgánicas flúidas cantidades de difenilisociana-  
to de metileno y de ciclohexilamina. La cantidad del primero que ha  
de disolverse es con preferencia de 0,20 a 5,0 % en peso del de las  
5 composiciones orgánicas; sin embargo, se pueden emplear cantidades ma-  
yores ó menores que las indicadas. La cantidad preferida de ciclohe-  
xilamina oscila entre 0,5:1 y 0,5:1,4 respectivamente, a base molar,  
determinada en relación con el difenildiisocianato de metileno; pero  
pueden emplearse proporciones mayores ó menores. Cuando se utilizan  
10 las cantidades preferidas, la composición orgánica flúida espesada ó  
gelificada que se obtiene, en particular si se trata de un material po-  
limérico, tiene una consistencia mantecosa, y puede nivelarse bien en  
el molde con una espátula u otra herramienta similar.

El difenilisocianato de metileno y la ciclohexilamina se pueden  
15 introducir de cualquier modo adecuado en la composición orgánica flúí-  
da que se ha de espesar, por ejemplo, en carga simple, múltiple ó con-  
tinua. Las proporciones se pueden variar en cada carga. Además, quan-  
do la composición orgánica flúida se prepara como mezola de dos partes  
como ocurre con líquidos reaccionantes, por ejemplo, con uretano, la  
20 ciclohexilamina se puede agregar a una parte, y el difenildiisocianato  
de metileno, a la otra. Mezcladas las partes, tiene lugar el efecto  
espesante ó tixotrópico en cinco segundos, y a veces en uno ó dos se-  
gundos, desde que ambas partes entran en contacto recíproco. La sol-  
vatación del difenilisocianato de metileno y de la ciclohexilamina en  
25 las composiciones orgánicas flúidas se puede facilitar calentándolas  
cuando hayan de espesarse. Así ocurre en particular en cuanto a la in-  
troducción de difenildiisocianato de metileno, y también cuando la com-  
posición orgánica flúida está fría ó bastante viscosa en el momento de  
mezclarla. Hay que calentar con precaución cuando intervienen muchos  
30 de los disolventes orgánicos. Al poner el difenildiisocianato de meti-



leno y la ciclohexilamina en contacto ó uno en presencia del otro, se desprende calor, y esto indica una reacción exotérmica entre ambos compuestos. En diversas situaciones, puede ser conveniente entonces aportar refrigerantes al recipiente, la cámara u otro recinto en que se efectúe la mezcla.

La ciclohexilamina y el difenildisocianato de metileno se pueden introducir en la composición orgánica flúida directamente ó con ayuda de un vehículo líquido. Esto último conviene en ciertas operaciones de moldeo ó de revestimiento, cuando uno de estos compuestos, ó ambos, se inyectan en la composición orgánica flúida en un punto intermedio de una operación de moldeo.

Pueden usarse como vehículo todos y cada uno de los disolventes precitados. Esto constituye un método rápido de fijar el espesamiento en un punto prefijado del ciclo ó proceso de moldeo. Así, suponiendo que convenga, la composición orgánica flúida aprovecha su fluidez normal en fases anteriores de la elaboración, cuando interese, por ejemplo, obtener una inyección rápida seguida de gelificación ó espesamiento inmediatos en un momento apropiado, por ejemplo, después de la introducción en el molde.

Los siguientes ejemplos se ofrecen como ilustración complementaria del invento. Las partes indicadas son ponderales salvo mención contraria.

EJEMPLO 1

\*\*\*\*\*

Diversas composiciones orgánicas flúidas se tratan del modo descrito a continuación.

Dos porciones de 50 g de cada una de las composiciones orgánicas flúidas se pesan, y a una de ellas se añaden agitando, 3,5 g de difenildisocianato de metileno, calentado antes de la adición.

A la otra porción se agregan 2,5 g de ciclohexilamina. Esta se

336216

18 EK



solvata casi siempre, mientras que en algunos casos el difenildisocianato de metileno no se solvata, lo cual se refleja en la ausencia de espesamiento ó de gelificación. Después de mezclar ambas soluciones, el espesamiento se produce en su caso al cabo de unos cinco segundos. Los resultados obtenidos se resumen así :

T A B L A I

	Composición	Nº de enlaces de H	Parámetro de solubilidad	Resultado
10	1 Dietilenglicol	2.0	9.1	Gelifica
	2 Alcohol isopropílico	1.7	11.5	Gelifica
	3 Alcohol n-propílico	1.7	11.9	Gelifica
	4 N,N-dimetilformamida	1.7	12.1	No gelifica
	5 Alcohol etílico	1.7	12.7	Gelifica
15	6 Dietilenglicol	1.7	14.2	No gelifica
	7 Alcohol metílico	1.7	14.5	Gelifica
	8 Glicerina	1.7	16.5	No gelifica
	9 Metiletilcetona	1.0	9.3	Gelifica
	10 Carbonato de etileno	1.0	14.7	Gelifica
20	11 Éter dietílico	1.0	7.4	Gelifica
	12 Aceite de silicona	0.3	5.5	Gelifica
	13 Aceite mineral	0.3	6.0	Gelifica
	14 Tolueno	0.3	8.9	Gelifica
	15 Cloroformo	0.3	9.3	Gelifica
25	16 Nitroetano	0.3	11.1	Gelifica
	17 Nitrometano	0.3	12.7	Gelifica
	18 Tetraclorodifluorometano	—	7.6	Gelifica

Las composiciones numeradas 4, 6 y 8 no se espesan, y en los casos respectivos, apenas se solvató el diisocianato de difenilmetano



336216

en esas composiciones. En todos los casos, con excepción de las composiciones 5, 7 y 10, se mantiene la proposición general respecto a número de enlaces de hidrógeno y parámetro de solubilidad. La gelificación ó el espesamiento se hacen patentes por la consistencia mantecosa que asumen las composiciones flúidas.

EJEMPLO 2

\*\*\*\*\*

Se prepara uretano líquido en dos partes, según la fórmula siguiente :

10	<u>Parte A</u>	<u>Peso ( % )</u>
	Polipropilenglicol (2000 mw)	23,1
	Carbonato de calcio	10,0
	Dióxido de titanio	5,0
	Ciclohexilamina	2,5
15	Dilaurato de dibutilo y estaño	0,5
	2,6-ditercibutil-4-metilfenol	0,5
	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	0,5
	<u>Parte B</u>	<u>Peso ( % )</u>
	Polipropilenglicoltriol-tolueno, diisocianato prepolímero (2,1 % NCO libre)	54,1
20	Difenildiisocianato de metileno	3,8

Inmediatamente antes de moldear, las partes A y B se mezclan, y en el término de cinco segundos de contacto recíproco, se rocían en un molde abierto. El material tiene consistencia mantecosa, y se introduce en un molde; luego se nivela con espátula, y fragua en estado sólido.

EJEMPLO 3

\*\*\*\*\*

Se prepara un material moldeable de uretano flúido en dos partes, empleando la siguiente fórmula :

336216

18 EN



Parte A

	<u>Peso ( % )</u>
Propilenglicoldiol (2000 mw)	22,1
Carbonato de calcio	10,0
Dióxido de titanio	5,0
5 Dilaurato de dibutilo y estaño	0,5
2,6-ditercobutil-4-metilfenol	0,5

Parte B

	<u>Peso ( % )</u>
Polipropilenglicoltriol-tolueno, diisocianato, prepólímero (1,9 % de NCO libre)	53,8

10 A la parte A se añade la siguiente carga :

Carga A

	<u>Peso ( % )</u>
Ciclohexilamina	1,0
Difenildiisocianato de metileno (solvatado en igual cantidad de polifenilo clorado)	0,45

15 Se añade primero la ciclohexilamina, y luego el difenildiisocianato de metileno, agitando vigorosamente.

A la parte B se agrega la siguiente carga :

Carga B

	<u>Peso ( % )</u>
20 Ciclohexilamina (solvatada en hidrocarburo clorado-polifenilo)	2,0
Difenildiisocianato de metileno	4,1

25 Se añade primero el difenildiisocianato de metileno y luego la ciclohexilamina. Despues, las partes A y B, algo tixotrópicas, se mezclan. Inmediatamente, el producto resultante se introduce en un molde abierto, donde se nivela con una espátula y se deja solidificar. El tiempo transcurrido entre la mezcla de las partes y la introducción del producto resultante en el molde es de unos dos segundos.

EJEMPLO 4

30 Se prepara un prepólímero de uretano flúido endurecible en hú-



medo, empleando la siguiente fórmula :

	<u>Composición</u>	<u>Peso ( g )</u>
	Polioxipropilenglicol (trioi - OH nº 45,0)	41,5
	Diisocianato de tolueno	6,0
5	Carbonato de calcio	23,0
	Dióxido de titanio	11,25
	Óxido de calcio	11,25
	Difenildisocianato de metileno	3,5
	Dilaurato de dibutilo y estaño	0,5

10 Al uretano flúido endurecible en húmedo, que antes de emplearlo se mantiene exento de humedad, se agrega la siguiente carga :

	<u>Carga</u>	<u>Peso ( g )</u>
	Ciclohexilamina	2,5
	Polifenilo clorado	2,5

15 Se mezcla en una atmósfera sin humedad. El producto obtenido tiene consistencia mantecosa, y se conserva exento de humedad antes de usarlo, para que durante su almacenamiento no fragüe en estado sólido. Luego se introduce en un molde, se nivela, y al exponerlo a la humedad atmosférica, se solidifica, generalmente en la forma del molde.

20

EJEMPLO 5

\*\*\*\*\*

25 En uretano flúido endurecible en húmedo se prepara según la misma fórmula del ejemplo 4 pero sin incluir la ciclohexilamina ni el difenildisocianato de metileno. Este material se emplea como contraste, y sus propiedades de pandeo, extrudibilidad y adherencia se comparan con las del material flúido obtenido según el ejemplo 4.

30 Pandeo. - Se fijan hojas de vidrio de 30 x 30 cm. en marcos de ventana de madera, empleando una cinta extruida de cada uno de los materiales. La sección de la cinta es triangular, y cubre 5 mm. por encima de las superficies del vidrio y de la madera. El marco se colo-

376216

18 EN



ca luego vertical, y se examina su pandeo durante siete días.

Extrudibilidad. - Tubos de compresión de aluminio del comercio, con toberas de 10 mm. de diámetro, se llenan con los materiales. Se observa el esfuerzo compresivo necesario para expeler la masilla.

5 Adherencia. - Las pruebas se realizan en un comprobador Instron, a razón de 60 cm. por minuto. Las muestras se ensayan empleando dos placas, vidrio, aluminio, etc., de 5 x 5 cm. de superficie y 5 mm. de grueso. La muestra de masilla empleada tiene 12 mm. de sección trans-  
10 versal y 5 cm. de longitud. Las dos superficies en que se aplica la masilla se impriman con una solución de aminosilano en etanol. Las muestras incluidas entre las placas se dejan endurecer a temperatura y humedad constantes durante siete días, antes de ensayarlas.

Los resultados de las pruebas son los siguientes :

T A B L A II

\*\*\*\*\*

15

<u>Muestra</u>	<u>Extrudibilidad</u>	<u>Pandeo</u>	<u>Adherencia</u>	
			<u>Vidrio-vidrio</u>	<u>Al-Al</u>
Ejemplo 4	Buena	Excelente	95	100
Contraste	Buena	Muy malo	95	100

20

Como se desprende de estos resultados, las masillas obtenidas según el presente procedimiento son satisfactorias en cuanto a pandeo, extrudibilidad y adherencia, lo cual demuestra la utilidad del procedimiento para la obtención de las masillas empleadas en la práctica de trabajos arquitectónicos.

25

Se aprecia, pues, que la finalidad antes señalada se consigue, mediante el procedimiento descrito, en grado eficaz; y como pueden efectuarse ciertos cambios en las composiciones orgánicas fluidas y en el método de producirlas, sin apartarse de la finalidad del invento, debe entenderse que todo lo dicho en la descripción precedente se ha  
30 de interpretar como ilustrativo, y no en sentido de limitación.



Se reivindica como objeto de la presente patente :

- 5 1. - Procedimiento de obtención de composiciones fluidas con propiedades reológicas mejoradas como resultado de una viscosidad aumentada, caracterizado porque consiste en solvatar difenildisocianato de metileno y ciclohexilamina en un líquido orgánico.
- 10 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se solvata una cantidad total de difenildisocianato de metileno y de ciclohexilamina comprendida entre 0,20 % y 5,0 % en peso sobre el peso del líquido orgánico.
- 15 3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación entre las cantidades de difenildisocianato de metileno y de ciclohexilamina que se solvatan en el líquido orgánico está comprendida entre 0,5:1 y 0,5:1,4 respectivamente, a base molar.
4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico empleado es un uretano.
5. - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el uretano empleado es un poliéter-uretano.
- 20 6. - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el uretano empleado es un poliéster-uretano.
7. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico empleado es un alcohol.
- 25 8. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico empleado es un poliéter-glicol.
9. - Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el poliéter-glicol empleado es una cetona.
10. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico empleado es un aceite de silicona.
- 30 11. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado



336216

porque el líquido orgánico empleado es un poliéster.

12. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico empleado es un hidrocarburo.

13. - Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el hidrocarburo empleado es un aceite mineral.

14. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido orgánico empleado es un éter dietílico.

15. - Procedimiento de obtención de composiciones flúidas con propiedades reológicas mejoradas.

Esta memoria consta de catorce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 18 ENE. 1967,

P. A.