

400818



SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE _____
 SUBCLASE _____

Int. Cl.² C08J

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-
 vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de
 la entidad KAO SOAP CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa,
 domiciliada en Tokio (Japón), 7-18, 1-chome, Nihonbashi-Bakurocho,
 Chuo-Ku - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE RESINA LIQUIDA
 TERMOFRAGUABLE "

El presente invento se refiere a un procedimiento para prepa-
 rar composiciones de resina, líquidas, termofraguables. Más parti-
 cularmente, el invento se refiere a un procedimiento para preparar
 soluciones de resina termofraguable, homogéneas, estables, catióni-
 cas o emulsiones acuosas de la misma.

5

Las emulsiones acuosas de poliuretanos han sido ampliamente
 usadas como agentes revestidores, adhesivos y agentes de junta.
 Sin embargo, los poliuretanos de elevados pesos moleculares son ge-
 neralmente hidrófobos y, por lo tanto, es difícil dispersarles di-
 rectamente en agua para obtener emulsiones homogéneas estables. Pa-

10

400818

15M



ra la preparación de emulsiones de poliuretano se ha conocido un método, en que se usa un agente emulsionante auxiliar, tal como un agente superficie activo catiónico, aniónico o no iónico, un método en que un poliuretano conteniendo un amino-nitrógeno terciario se mezcla con una solución ácida acuosa y un método, en
5 que el grupo amino terciario es convertido en un grupo amino cuaternario.

Sin embargo, el primer método, en que se usa un emulsionante, requiere una cantidad considerablemente grande de emulsionante, de modo que el coste del producto es elevado. Además, el emul
10 sionante algunas veces causa descomposición de la emulsión o tiene un mal efecto sobre las propiedades de los productos después de haber sido secados. Por lo tanto, el uso de tales productos emulsionados es limitado dentro de un alcance extremadamente
15 estrecho. De acuerdo con el último método, en que se incorpora un grupo amino terciario en una cadena de poliuretano para efectuar la cuaternización, la estabilidad de la emulsión es pobre, si el peso molecular del poliuretano es demasiado alto. Por otra parte, si el peso molecular del poliuretano es reducido, con
20 el fin de obtener una emulsión estable del mismo, las propiedades físicas de películas, preparadas de tales emulsiones, resultan pobres. Los intentos adoptados para mejorar la estabilidad de la emulsión afectan desventajosamente a las propiedades físicas de las películas resultantes de poliuretano. Así, ha sido difícil
25 obtener emulsiones estables de excelentes propiedades físicas de acuerdo con métodos conocidos.

El propósito del presente invento es preparar nuevas composiciones líquidas de resina de poliuretano termofraguables de alta estabilidad y excelentes propiedades físicas.

30 Después de intensas investigaciones hemos descubierto que

400818



1972

una solución o una emulsión acuosa de resina estable, termofragua-
ble puede ser preparada haciendo reaccionar (1) un prepolímero
de uretano conteniendo grupos terminales de isocianato preparado
de un compuesto de polihidroxilo y un exceso de poliisocianato,
5 con (2) un exceso de polialquilenopoliamina para obtener poliureta
noureapoliamina, haciendo reaccionar después aquel producto con
epiclorohidrina y finalmente mezclando el producto resultante
con una solución ácida acuosa. El presente invento ha sido reali-
zado en base de este descubrimiento.

10 Si un producto, hecho de la composición de resina líquida, ter
mofraguable, obtenida de acuerdo con el procedimiento del presente
invento, se somete a tratamiento de calor, por ejemplo, calentando
el mismo a una temperatura en el abanico desde 100° C a 160° C du-
rante un periodo desde 30 minutos a 3 horas, tiene lugar una reac-
15 ción termofraguadora para efectuar enlace cruzado, por lo que se me
joran las propiedades físicas de las composiciones. Por lo tanto,
no es necesario procurar un peso molecular extremadamente alto del
polímero en la solución o emulsión acuosa para asegurar propiedades
físicas mejoradas. De acuerdo con el procedimiento del presente
20 invento, pueden obtenerse fácilmente composiciones de resina de
poliuretano líquidas, estables de excelentes propiedades físicas.

Las poliuretanoureapoliaminas, usadas para la preparación de
los compuestos de acuerdo con el presente invento, pueden obtener-
se haciendo reaccionar, preferentemente en un disolvente de cetona,
25 por ejemplo, acetona y metil etil cetona, una polialquilenopolia
mina con un prepolímero de uretano, conteniendo grupos terminales
de isocianato, preparado por reacción entre un compuesto de polih
droxilo y un exceso de isocianato polifuncional. El prepolímero de
uretano, conteniendo isocianato terminal, se prepara haciendo reac-
30 cionar un compuesto de polihidroxilo y un diisocianato orgánico en

400818



15 MAR 1978

presencia de un disolvente, tal como benceno, o sin disolvente. En caso de usarse un diisocianato aromático, la temperatura de reacción deberá elegirse en el alcance de 60 a 100°C, mientras que en el caso de usar un diisocianato alifático, la temperatura de reacción deberá ser de 100 a 130°C. En la preparación de dicho prepolímero, la cantidad del diisocianato se elige preferentemente en una cantidad tal, que permita que todos los grupos funcionales, contenidos en el compuesto de polihidroxilo, reaccione con grupos de isocianato. Por lo tanto, un exceso de diisocianato deberá ser usado y la proporción del número total de moles de grupos de isocianato, respecto al número total de moles de átomos activos de hidrógeno en el compuesto de polihidroxilo, está preferentemente en el alcance de 1,4: 1 a 2,4: 1. Puede usarse cualquier isocianato polifuncional orgánico para la preparación del prepolímero de uretano. Son ejemplos de isocianatos orgánicos polifuncionales los siguientes: diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianatos de dialquildifenilmetano y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianatos de toluileno, isocianatos clorados, isocianatos bromados, isocianatos conteniendo fósforos, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, diisocianato de dicitclohexilmetano, ciclohexano-1,4-diisocianato y diisocianato de xilileno.

Los compuestos de polihidroxilo, usados en la preparación de prepolímeros de uretano, usados en el procedimiento del presente invento, son aquellos, que tienen pesos moleculares en el alcance de 200-10.000. Como puestos de polihidroxilo pueden usarse los conocidos compuestos de polihidroxilo, generalmente empleados en

400818



15 MAR 1972

la preparación de poliuretano, por ejemplo, poliéteres; poliésteres, poliesteramidas, poliacetales, politioéteres y polibutadieno glicoles.

5 Como poliétes pueden mencionarse productos de polimerización, copolimerización o copolimerización de racimo, por ejemplo, de tetrahidrofurano, óxido de etileno, óxido de propileno, y óxido de butileno. Además, pueden usarse también homopoliéteres y poliéteres mixtos, obtenidos por condensación, por ejemplo, de hexanodiol, metilhexanodiol, heptanodiol y octanodiol. En adición pueden usar

10 se glicoles propoxilados o etoxilados. Son particularmente adecuados como politioéteres, el tioglicol en sí o productos de condensación de tioglicol y otros glicoles. Como poliacetales pueden mencionarse poliacetales disolubles en agua obtenidos, por ejemplo, de hexanodiol y formaldehído o 4,4'-dioxietoxidifenildimetil

15 metano y formaldehído. Si fuera necesario los polioles pueden ser usados junto con glicoles empleados generalmente, tal como etileno glicol, di-etileno glicol y tri-etileno glicol, butanodiol, propa nodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y N-alquildietanolaminas conteniendo grupos alquilo de C_1-C_{22} .

20 Como polialquilenopoliaminas, usadas en el procedimiento del presente invento, pueden mencionarse polialquilenopoliaminas incluyendo polietilenopoliamina, polipropilenopoliamina y polibutileno poliamina. Más particularmente, las polialquilenopoliaminas, usadas en el procedimiento del presente invento, son poliaminas con

25 teniendo en la molécula desde 2 hasta alrededor de 8 grupos, en que los nitrógenos están conectados entre sí por medio de un enlace $-C_nH_{2n}-$, en que n representa un número entero mayor que 1. Los átomos de nitrógeno pueden ser enlazados a los átomos de carbono adyacentes en el grupo $-C_nH_{2n}-$, pero dos átomos de nitrógeno

30 pueden no enlazarse al mismo átomo de carbono. Específicamente, pue

400818



den usarse poliaminas, tales como dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina y dipropilenotriamina, mezclas de ellos y varios materiales crudos de poliamina. Pueden usarse poliaminas hidroxialquilo-sustituidas junto con los anteriores materiales de poliamina. En algunos casos es deseable aumentar la distancia entre los grupos amino conteniendo hidrógeno en las moléculas de poliuretano-ureapoliamina con el fin de modificar la fuerza de la reacción entre las poliuretano y ureapoliaminas y epíclorohidrina o para mejorar el tacto de los productos resultantes. Esto puede realizarse reemplazando una parte de las polialquilenopoliaminas con etilenodiamina, propilenodiamina, hexametilenodiamina, diaminas sustituidas con un grupo alquilo (por ejemplo, grupo alquilo saturado de cadena recta C_1-C_{22}) y aductos de alquilenóxido, aductos de acrilonitrilo y aductos de ester acrílico de estas diaminas. Para este propósito puede reemplazarse por las diaminas hasta aproximadamente 80% de equivalente molecular de la polialquilenopoliamina. Generalmente, puede alcanzarse el efecto deseado por la sustitución de aproximadamente 50% o menos, por equivalente molecular, de la polialquilenopoliamina por la diamina.

La reacción del prepolímero de uretano, conteniendo grupos terminales de isocianato con polialquilenopoliamina se realiza preferentemente a presión atmosférica en un disolvente de cetona a una temperatura en el alcance desde $-20^{\circ}C$ hasta $+60^{\circ}C$. Los disolventes de cetona, que pretenden usarse en esta reacción, incluyen, acetona, metil etil cetona, dietil cetona, metil isobutil cetona y metil isopropil cetona. Se usan preferentemente acetona y metil etil cetona. Los disolventes de cetona pueden ser mezclados con benceno, tetrahidrofurano, dioxano, ésteres de acetato, dimetilformamida y disolventes conteniendo cloro. La dura-

400818



ción de la reacción varia, dependiendo de la temperatura de reacción y de la reactividad del compuesto de poliisocianato usado. La reacción puede realizarse durante un periodo más breve o más prolongado dependiendo de las condiciones de reacción y la reacción se continúa hasta que no pueda reconocerse la absorción del radical $-NCO$ a 2.280 cm^{-1} en el espectro infrarrojo medido sobre las muestras de la mezcla de reacción, tomadas durante la reacción. La duración de la reacción es generalmente de $\frac{1}{2}$ - 2 horas. Realizando la reacción hasta el arriba mencionado punto final de la reacción, pueden obtenerse los resultados más excelentes de propiedades de película de la resina líquida termofraguable, por el procedimiento del presente invento. En la reacción de los grupos de isocianato en ambos extremos de la molécula de prepolímero de uretano y polialquilenopoliamina, tiene lugar en primer término la reacción con la amina secundaria. Por lo tanto, el número total de moles de grupos amino primarios y secundarios en la polialquilenopoliamina deberían ser mayores que el número total de moles de los grupos de isocianato en el compuesto de diisocianato. Cuando el número total de moles de los grupos amino llega a acercarse al número total de moles de los grupos de isocianato, pueden obtenerse poliuretanoareapoliaminas de peso molecular más elevado pero, al mismo tiempo, se forma un producto, que es gelizado o que tiene una elevada tendencia a resultar gelizado. Si el número total de moles de los grupos amino es grandemente aumentado en relación con el número de moles total de los grupos de isocianato, se forma una poliuretanoareapoliamina de un bajo peso molecular, cuyo producto no da por resultado una resina de excelentes propiedades físicas después de la reacción con epíclorohidrina. La proporción molar del prepolímero de uretano, conteniendo grupos terminales de isocianato, respecto a la polialquilenopoliami

400818



na, varia, dependiendo del tipo de polialquilenopoliaminas empleadas y la proporción molar se elige basada en las propiedades físicas deseadas del producto de reacción de epiclorohidrina. En general, se prefiere usar la polialquilenopoliamina en una cantidad
5 suficiente en comparación con el prepolímero de uretano. La proporción del número de moles (A) de grupos amino conteniendo átomos activos de hidrógeno en la polialquilenopoliamina respecto al número de moles (B) de los grupos de isocianato en el prepolímero de uretano conteniendo grupos terminales de isocianato, está preferentemente en el alcance de $1 < \frac{B}{A} \leq 5$, más preferentemente,
10 $1 < \frac{B}{A} \leq 3$. El peso molecular de la poliuretanoareapoliamina está preferentemente dentro del alcance de 6.000 a 30.000.

En la preparación de una solución de resina termofraguable o de una emulsión de resina termofraguable acuosa de la así obtenida poliuretanoareapoliamina, la poliuretanoareapoliamina se hace reaccionar con epiclorohidrina a una temperatura de alrededor de 10-100° C, preferentemente 40-70° C hasta que se obtenga viscosidad adecuada, después se detiene el calentamiento y la mezcla de reacción es enfriada y después se añade una solución ácida acuosa para ajustar el pH de la mezcla de reacción a 5-7. Así, se obtiene una composición líquida de resina, estable. Si se omite la etapa de regulación del pH a un valor de 5-7 por solución ácida acuosa, el sistema es fuertemente básico y, por lo tanto, tiene lugar una reacción de enlace cruzado y el sistema se geliza durante el almacenaje a una temperatura ambiente. Añadiendo una solución ácida acuosa se obtiene una solución transparente o una emulsión acuosa estable. El disolvente es separado del sistema sometiendo a calentamiento a presión reducida. En general se obtienen resultados satisfactorios usando alrededor de 0,5-2,0 moles de epiclorohidrina por mol de aminas primarias y secundarias de los
15
20
25
30



grupos de poliuretano ureapoliamina. El ácido, usado como solución
ácida acuosa, puede ser, o bien ácido inorgánico u orgánico. Son
ácidos particularmente preferidos, por ejemplo, ácidos monobási-
cos, tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fórmico,
5 ácido acético, ácido monocloroacético, ácido propiónico y ácido
glicólico.

Los ácidos pueden ser usados en una forma estabilizada formand
do complejos metálicos con cloruros, bromuros, fluoruros, nitra-
tos y sulfatos de metales, tales como calcio, magnesio, zinc, alu
10 minio, cromo, hierro y litio.

Las composiciones líquidas de resinas termofraguables cationi
cas, preparadas de acuerdo con el procedimiento del presente in-
vento, pueden usarse como agentes revestidores o agentes impregna
dores para telas, papeles, artículos de cuero, metales, etc. agen
15 tes contra arrugamiento, agentes antiestáticos para fibras, pape-
les y telas, aglutinantes para telas no tejidas y pieles, adhesi-
vos, agentes que confieren elasticidad en la industria de la con-
fección, agentes para evitar pulverización durante el transporte,
aglutinantes para pinturas, resinas para hormigones plásticos y
20 aglutinantes para tierras de fundición. Además, las composiciones
según el presente invento son adecuadas para la preparación de
películas, hojas e hilos y también como auxiliares o asistentes en
la estampación de telas e industrias papeleras, como aditivos para
dispersiones sintéticas de resina, como agentes generales apareja-
25 dores, agentes acabadores para cueros y agentes reblandecedores y
agentes impermeabilizadores para fibras.

El procedimiento del presente invento se ilustrará por medio
de los siguientes ejemplos, que de ningún modo limitan el alcance
del invento. A no ser que se indique de otro modo, las partes y
30 tanto por ciento son de peso.

400818



Ejemplo 1

Setenta (70) partes de benceno y 73,1 partes (0,42 moles) de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (80:20) fueron añadidas a 200 partes (0,21 moles) de ditetrametileno éter glicol (OHV 118) que se había deshidratado a 120° C a 10 mm de Hg durante 30 minutos. La mezcla fue aplicada con calentamiento a 80° C durante una hora. La mezcla entonces fue enfriada a temperatura ambiente para obtener un prepolímero de uretano, teniendo grupos terminales de isocianato, el benceno fue usado para reducir la viscosidad del sistema y facilitar por ello el tratamiento, pero no siempre es necesario usar benceno. El contenido de grupos libres de isocianato restantes en el prepolímero resultante fue analizado dando 4,85%.

En otro frasco de 4 bocas se colocaron 250 partes de acetona y 6,71 partes de (0,063 moles) de dietilenotriamina. Se añadieron a gotas 93,6 partes (0,054 moles) de la arriba citada solución de prepolímero, a la mezcla mediante agitación durante dos horas, mientras la mezcla se mantuvo a una temperatura inferior a 10° C por refrigeración externa con hielo. La mezcla resultante fue agitada junto con 5,86 partes (0,063 moles) de epiclorohidrina calentando a 50° C durante 30 minutos. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y después fue agitada junto con 400 partes de solución acuosa al 1% de ácido acético para ajustar el pH a 5-6. Después de ello, la temperatura fue elevada a 50-60° C y se efectuó el descabezamiento a presión reducida para eliminar el disolvente del sistema. Se añadió agua para regular la concentración. Así se obtuvo una composición de resina líquida estable, transparente, de un contenido de 30% de resina. La composición de resina fue esparcida sobre una placa revestida de Teflón, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y se secó al aire para obtener

400818



15 MAR. 1972

una película transparente. La película fue tratada mediante calor para mejorar sus propiedades físicas, es decir que la película se hizo insoluble en disolventes o en agua y resistente a ácidos diluidos. Así se confirmó el enlace cruzado. Las propiedades físicas de los productos secados al aire y tratados al calor fueron como sigue:

	Resistencia tensil ₂ (Kg/cm ²)	Módulo 300% (Kg/cm ²)	Alargamiento (%)
10 Producto secado al aire	78	25	836
Producto tratado al calor (120°C, 20 mins.)	136	33	540

El producto tratado mediante calor tuvo una resistencia intrínseca de superficie (25°C, 40% RH) de $4,0 \times 10^{11} \Omega$ y un periodo de valor medio de voltaje (25°C, 40% RH) de 1,1 segundos.

Ejemplo 2

Noventa (90) partes de benceno y después 100 partes (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano se añadieron a 189,4 partes (0,2 moles) de politetrametileno éter glicol (OHV 118) que se había deshidratado a 120°C a 10 mm de Hg durante 30 minutos. La mezcla fue agitada a 80°C durante una hora para efectuar la reacción para obtener un prepolímero de uretano teniendo grupos terminales de isocianato. El análisis demostró, que el contenido del grupo de isocianato fue de 4,21%. En otro frasco de 4 bocas se colocaron 150 partes de acetona y 6,17 partes (0,058 moles) de dietilenotriamina. 98,3 partes (0,049 moles) de la solución de prepolímero arriba citada se añadieron a gotas a la mezcla mediante agitación durante 2 horas, mientras la mezcla se mantuvo a una temperatura por debajo de 10°C por refrigeración de hielo exte-

400818



rior. La mezcla resultante fue agitada junto con 5,4 partes
(0,058 moles) de epíclorohidrina con calentamiento a 50°C duran
te 30 minutos. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y
se añadieron agitando 400 partes de solución acuosa al 1% de áci
do acético para ajustar el pH a 5-6. El sistema era turbio. Des
pués de la etapa de regulación del pH la temperatura se elevó a
50-60°C y el disolvente fue separado a presión reducida. Se aña
dió agua para ajustar la concentración. Así se obtuvo una emul
sión acuosa estable de un contenido de resina de 30%. La composi
ción de resina fue esparcida sobre una placa revestida con Teflón
y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y se se
có al aire para obtener una película transparente. Las propieda
des físicas de la película antes y después del tratamiento térmi
co a 120°C durante 20 minutos fueron como se muestra más abajo.

15

	Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo (Kg/cm ²)		Alargamiento (%)
		100%	300%	
Producto secado al aire	88	26	30	738
Producto tratado al calor	148	35	56	495

20

Ejemplo 3

25

Noventa (90) partes de benceno y 34,8 partes de diisocianato
de toluileno se añadieron a 200 partes de pilitetrametileno éter
glicol (OHV 56,3). La mezcla fue agitada a 80°C durante una hora.
Después se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente para ob
tener prepolímero de uretano, teniendo grupos terminales de iso
cianato. El análisis demostró que el contenido del grupo isocia
nato era de 2,50%.

30

En otro frasco de 4 bocas se colocaron 120 partes de acetona

400818



y 2,52 partes (0,024 moles) de dietilenotriamina. 68 partes (0,020 moles) de la arriba mencionada solución de prepolímero se añadieron a gotas a la mezcla con agitación durante más de 2 horas mientras la mezcla se mantuvo a una temperatura por debajo de 10°C por refrigeración externa con hielo. La mezcla resultante fue agitada junto con 2,20 partes (0,024 moles) de epiclorohidrina con calentamiento a 50°C durante 30 minutos. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y se añadieron 350 partes de solución acuosa al 2% de ácido acético con agitación, para ajustar el pH a 5-6. Después de ello, se aumentó la temperatura a 50-60°C y el disolvente fue eliminado a presión reducida. Se añadió agua para ajustar la concentración. Así se obtuvo una composición acuosa de resina, estable de un contenido de 30% de resina. Se preparó una película de la composición de resina de la misma manera que en el ejemplo 1 y se examinaron las propiedades físicas de la película. Las propiedades físicas de la película después del tratamiento térmico a 120°C durante 20 minutos fueron como se muestra más abajo.

Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo (Kg/cm ²)		Alargamiento (%)
	100%	300%	
187	16	23	657

Ejemplo 4

Ciento veinte (120) partes de benceno y después 50 partes de diisocianato de 4,4'-difenilmetano se añadieron a 200 partes de politetrametilenoéter glicol (OHV 56,3). La mezcla fue agitada a 80°C durante 1 hora para efectuar la reacción. Se obtuvo prepolímero de uretano, teniendo grupos terminales de isocianato. El análisis demostró que el contenido de grupo isocianato era de

400818



2,27%.

En otro frasco de 4 bocas se colocaron 240 partes de acetona y 2,28 partes (0,022 moles) de dietilenotriamina, y después se añadieron 70 partes (0,019 moles) del arriba citado prepolímero para efectuar la reacción bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 2. La mezcla resultante fue agitada junto con 2,0 partes (0,022 moles) de epíclorohidrina con calentamiento a 50°C durante 30 minutos. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y mezclada con 400 partes de solución acuosa al 2% de ácido acético con agitación para ajustar el pH a 5-6. La temperatura fue elevada a 50-60°C y el disolvente fue suprimido a presión reducida. Se añadió agua para ajustar la concentración. Así se obtuvo una emulsión acuosa de 15% de contenido de resina, estable. Se preparó una película de la emulsión de la misma manera que en el ejemplo 1 y se trató con calor a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película tratada térmicamente fueron las mostradas abajo.

	Resistencia tensil ₂ (Kg/cm ²)	Módulo (Kg/cm ²)		Alargamiento (%)
		100%	300%	
Producto tratado al calor	219	17	21	795

Ejemplo 5

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido bajo las mismas condiciones, excepto que se usaron 300 partes de solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico en lugar de solución acuosa de ácido acético para ajustar el pH a 5-6. Así se obtuvo una solución de 30% de resina, ligeramente turbia. Se preparó una película de la misma manera que en el ejemplo 1. La película fue tratada al calor a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la pe

400818



lícula tratada al calor fueron como se muestra más abajo.

Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo (Kg/cm ²)		Alargamiento (%)
	100%	300%	
121	14	28	580

Ejemplo 6

Diez (10) partes de agua, en que se habían disuelto 0,6 partes de cloruro de cinc, se añadieron a 50 partes de la solución de 30% de resina obtenida en el ejemplo 5, para obtener una solución de resina estable, no viscosa, turbia.

Ejemplo 7

17,4 partes (0,10 moles) de una mezcla de diisocianato de 2,4-toluileno y 2,6-toluileno (80:20) se añadieron a 51 partes (0,05 moles) de polipropilenglicol (OHV 110) que se había deshidratado a 120°C a 10 mm de Hg durante 20 minutos. La mezcla fue agitada a 90°C durante 3 horas para efectuar la reacción. La mezcla fue entonces enfriada a temperatura ambiente para obtener prepolímero de uretano teniendo grupos terminales de isocianato. El análisis demostró que el contenido del grupo isocianato era de 6,02%. En otro frasco de 4 bocas se colocaron 100 partes de acetona y 4,35 partes (0,041 moles) de dietilenotriamina. 48,8 partes (0,035 moles) del arriba mencionado prepolímero de uretano se añadieron a gotas a la mezcla con agitación durante 1 hora mientras la mezcla se mantuvo a una temperatura por debajo de 10°C por refrigeración externa con hielo. La mezcla resultante fue agitada junto con 3,79 partes (0,041 moles) de epíclorohidrina a 50°C durante 30 minutos. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y después se añadieron agitando, 150 partes de solución acuosa al 1% de ácido acético, para ajustar el pH a 5-6. Después

400818



de ello, la temperatura fue elevada a 50-60°C y se efectuó el descabezamiento a presión reducida para suprimir el disolvente del sistema. Se añadió agua para ajustar la concentración. Así se obtuvo una solución transparente con contenido de 30% de resina. Se preparó una película de la solución de resina de la misma manera que en el ejemplo 1 y se trató con calor a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película fueron como se muestra más abajo.

Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	Alargamiento (%)
108	20	683

Ejemplo 8

17,4 partes de una mezcla de diisocianato de 2,4-toluileno y 2,6-toluileno (80:20) se añadieron a 57,5 partes de Pluronic L-31 (un condensado de polioxietileno/polioxipropileno de la casa Wyandotte Chemicals Corp.) (OHV 97,1). La mezcla fue agitada a 90°C durante 3 horas para efectuar la reacción. La mezcla fue entonces enfriada a temperatura ambiente para obtener prepólímero de uretano, teniendo grupos terminales de isocianato. El análisis demostró que el contenido de grupo isocianato era de 5,48%.

En otro frasco de 4 bocas se colocaron 100 partes de acetona y 4,35 partes (0,041 moles) de dietilenotriamina. 53,7 partes (0,035 moles) del prepólímero arriba citado se añadieron a gotas a la mezcla con agitación durante 1 hora mientras la temperatura se mantuvo por debajo de 10°C por refrigeración externa con hielo. La mezcla resultante fue agitada junto con 3,79 partes (0,041 moles) de epíclorohidrina a 50°C durante 30 minutos. La



400818

mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y después se añadieron 150 partes de solución acuosa al 1% de ácido acético con agitación para ajustar el pH a 5-6. Después de ello, la temperatura fue elevada a 50-60°C y se efectuó el descabezamiento a presión reducida para suprimir el disolvente del sistema. Se añadió agua para ajustar la concentración. Así se obtuvo una composición líquida transparente de resina de un contenido de 30% de resina. Se preparó una película de la composición de resina de la misma manera que en el ejemplo 1 y se trató térmicamente a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película fueron examinadas. Los resultados fueron como los mostrados más abajo.

Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	Alargamiento (%)
97	18	690

Ejemplo 9

Veinticinco (25) partes de benceno, 4,5 partes (0,05 moles) de 1,4-butanodiol y 34,8 partes (0,20 moles) de una mezcla de diisocianato de 2,4-toluileno y 2,6-toluileno (80:20) se añadieron a 47,8 partes (0,05 moles) de politetrametileno éter glicol (OHV 118) que se había deshidratado a 120°C bajo 10 mm de Hg durante 20 minutos. Todo ello se agitó con calentamiento a 80°C durante 1 hora. La mezcla entonces fue enfriada a temperatura ambiente para obtener prepolímero de uretano, teniendo grupos terminales de isocianato. El análisis demostró que el contenido de grupo isocianato era de 7,57%.

En otro frasco de 4 bocas se colocaron 250 partes de acetona y 9,33 partes (0,088 moles) de dietilenotriamina y se hicieron reaccionar con 83,2 partes (0,075 moles) del prepolímero arriba citado bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

400818



8,2 partes (0,088 moles) de epíclorohidrina se añadieron a la mezcla y todo ello se agitó con calentamiento a 50°C durante 30 minutos. La mezcla fue entonces enfriada a temperatura ambiente y después se añadieron 400 partes de solución acuosa al 1% de ácido acético con agitación, para ajustar el pH a 5-6. Después de ello la temperatura se aumentó a 50-60°C y el disolvente se eliminó a presión reducida. Se añadió agua para ajustar la concentración, para obtener una solución acuosa transparente de 30% de contenido de resina. Se preparó una película de la solución de resina de la misma manera que en el ejemplo 1 y se trató al calor a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película fueron examinadas. Los resultados se muestran abajo.

Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo (Kg/cm ²)		Alargamiento (%)
	100%	300%	
286	83	179	377

Ejemplo 10

En un frasco de 4 bocas se colocaron 250 partes de acetona, 5,41 partes (0,051 moles) de dietilenotriamina y 3,92 partes (0,012 moles) de N-octadecilpróvileno-diamina. A la mezcla se añadió entonces a gotas 93,6 partes (0,054 moles) de solución de prepolímero de uretano, preparada de la misma manera que en el ejemplo 1 durante un periodo de 2 horas mientras que la mezcla se mantuvo a 10°C por refrigeración externa con hielo con agitación. 4,72 partes (0,051 moles) de epíclorohidrina se añadieron a la mezcla y todo ello se agitó con calentamiento a 50°C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 300 partes de solución acuosa al 1% de ácido acético para ajustar el pH a 5-6. Después de ello, se elevó la temperatura a 50-60°C y se efectuó el descabezamiento a presión reducida para eliminar el di-

400818



solvente del sistema. Se añadió agua para ajustar la concentración para obtener una emulsión acuosa estable de un contenido de 30% de resina. Se preparó una película de la solución de resina, de la misma manera que en el ejemplo 1, y se trató térmicamente a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película fueron examinadas. Los resultados fueron los mostrados más abajo.

Resistencia tensil (Kg/cm ²)	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	Alargamiento (%)
123	28	590

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para preparar una composición de resina líquida termofraguable, caracterizado porque comprende las operaciones de:

1. Hacer reaccionar en la fase líquida (A) prepolímero de uretano conteniendo grupos libres de isocianato con (B) un exceso de polialquilenopoliamina para formar poliamina de poliuretano
2. Hacer reaccionar en la fase líquida el producto de la fase 1 con epíclorohidrina, y
3. Mezclar el producto de la fase 2 con una solución acuosa ácida para ajustar pH para que esté en el alcance desde alrededor de 5 hasta alrededor de 7.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el reactivo (B) incluye hasta 80%, por equivalente molecular, de alquilenodiaminas o aductos de alquilenooxido, aductos de acrilonitrilo o aductos de ester acrílico de los mismos.

400818



3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fase 1 se ejecuta en un disolvente de cetona a una temperatura en el alcance de -20°C hasta +60°C.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el número total de moles de grupos amino primarios y secundarios en la polialquilenopoliamina es mayor que el número total de moles de grupo de isocianato en el prepolímero de uretano.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fase 2 se ejecuta a una temperatura en el alcance desde alrededor de 10°C hasta alrededor de 100°C.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la fase 2 se usa desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 2,0 moles de epiclorohidrina por mol de grupos amino primarios y secundarios en la poliamina de poliuretano.

15 7ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

20 "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE RESINA LIQUIDA TERMOFRAGUABLE"

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinte hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR. 1972

P.A.,
PEDRO FELIU MAÑÁ
P.R.