



Nº 423.212

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: Wilmington - Delaware 19898
ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE ADECUADO PARA USO EN LA VULCANIZACION DE POLIMEROS Y PREPOLIMEROS VULCANIZABLES POR AMINAS.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense
Nº 332.289 del 14 febrero 1973 y
Nº 387.791 del 13 agosto 1.973.

TR.

Int. Cl. ² <u>C08H // C08S</u>



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Los polímeros vulcanizables por aminas son vulcanizados eficazmente empleando una dispersión de complejos de 4,4'-metilendianilina y/o 2,3-di-(4-aminofenil)butano racémico y sales metálicas alcalinas seleccionadas, entre las que se encuentra el cloruro sódico. El tamaño de partícula dentro de la dispersión es tal que por lo menos alrededor del 90 % de las partículas tienen un diámetro no superior a unas 60 micras y preferiblemente no superior a unas 30 micras. El vehículo para la dispersión es un líquido orgánico inerte, preferiblemente ftalato de di-(2-etilhexilo).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

20

25

La vulcanización de los polímeros vulcanizables por aminas, como los prepolímeros de poliuretano terminados en grupos isocianato, las resinas epoxi y los polímeros hidrocarbonados halogenados masticables, es un hecho muy conocido. Anteriormente, la vulcanización ha consistido generalmente en mezclar el agente vulcanizante amínico con el polímero vulcanizable por medios adecuados para los materiales utilizados y dar a la mezcla una forma útil, seguido de una operación de calentamiento para completar la reacción de vulcanización. Un problema que aparece en este procedimiento de la técnica anterior es la reacción prematura del agente vulcanizante con el polímero vulcanizable durante la etapa de mezcla y durante el intervalo que sigue a la molienda hasta



1 que se completa la operación de formación. El problema plan-
teado por la reacción o vulcanización prematura varía de mag-
nitud entre amplios límites para los diferentes sistemas de
agente vulcanizante amínico/polímero, pero debe tenerse en
5 cuenta en la mayoría de los casos. En los sistemas más reac-
tivos, como los que emplean prepolímeros de poliuretano ter-
minados en grupos isocianato, los problemas que resultan de
la reacción previa han requerido anteriormente el uso de unos
mezcladores especiales con un bajo tiempo de permanencia y de
10 diaminas seleccionadas de reactividad reducida como agentes
vulcanizantes, reduciendo así considerablemente las propieda-
des de los vulcanizados.

Por lo tanto, existe la necesidad de un medio eco-
nómico y eficaz para vulcanizar estos prepolímeros o polímeros
15 sin que se produzcan reacciones prematuras.

En particular, existe la necesidad de un medio pa-
ra vulcanizar estos prepolímeros o polímeros con una mezcla
vulcanizante que es convenientemente almacenada y mezclada con
el prepolímero o polímero que ha de ser vulcanizado.

20 En esencia, se cree que la vulcanización de los po-
límeros efectuada con aminas implica la prolongación de la ca-
dena de un prepolímero o reticulación del propio polímero. En
el caso de los polímeros de uretano y epoxi, generalmente se
transforma un prepolímero de un líquido viscoso con un peso
25 molecular inferior a unos 3000 en un sólido con un peso mole-



1 cular superior a 10.000. Los sólidos oscilan entre materia-
les cauchíferos y plásticos duros con una amplia variedad de
aplicaciones conocidas, v.g. neumáticos moldeados, piezas pa-
5 ra máquinas y composiciones para alfarería. En el caso de las
gomas masticables vulcanizables por aminas, como el policlo-
ropreno, la goma se convierte en un elastómero reticulado con
valiosas propiedades físicas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado
10 inesperadamente que puede utilizarse eficazmente una disper-
sión, en un vehículo líquido determinado, de un complejo de
4,4'-metilendianilina (MDA) y/o 2,3-di(4-aminofenil)butano ra-
cémico para vulcanizar los polímeros o prepolímeros vulcaniza-
bles por aminas, sin que se produzca una reacción prematura
15 entre el polímero o prepolímero vulcanizable y las diaminas
antes mencionadas.

El vehículo líquido para la dispersión debe ser
seleccionado cuidadosamente y debe presentar las siguientes
características: inicialmente, el vehículo líquido que se uti-
20 liza para contener al complejo debe ser inerte, es decir, no
debe provocar la descomposición rápida del complejo. Tampoco
debe ser reactivo frente al polímero o prepolímero que está
siendo vulcanizado. El vehículo también debe ser fluido o mó-
vil para facilitar la mezcla del complejo con el polímero o
25 prepolímero. El vehículo líquido preferido es el ftalato de



1 di(2-etilhexilo).

Las partículas de complejo dentro del vehículo líquido deben contener no más del 10 % de partículas con un diámetro de 60 micras o más y preferiblemente no más del 10 % de partículas con un diámetro de 30 micras o más.

El agente vulcanizante se prepara formando un complejo entre la 4,4'-metilendianilina y una sal, estando seleccionada esta última entre nitritos y haluros, con excepción de los fluoruros, de sodio y litio y cianuro sódico o por formación de un complejo entre el 2,3-di(4-aminofenil)butano racémico y un haluro, excepto el fluoruro, de sodio, potasio, rubidio y cesio. Específicamente, las composiciones a utilizar como agentes vulcanizantes para los polímeros vulcanizables con aminas comprenden los productos de reacción de 4,4'-metilendianilina con las siguientes sales, en una proporción de 3 moles de metilendianilina por cada mol de sal: cloruro sódico, bromuro sódico, yoduro sódico, nitrito sódico, cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, nitrito de litio y cianuro sódico y los productos de reacción de 2,3-di(4-aminofenil)butano con las siguientes sales, en la proporción de 3 moles de diamina por cada mol de sal: cloruro sódico, bromuro sódico, yoduro sódico, cloruro potásico, bromuro potásico, yoduro potásico, cloruro de rubidio, bromuro de rubidio, yoduro de rubidio, cloruro de cesio, bromuro de cesio y yoduro de cesio.



1 Debido a su disponibilidad y precio de coste, se
prefieren los complejos derivados de la 4,4'-metilendiani-
lina y son especialmente preferidos aquéllos en los que la
sal es cloruro sódico o cloruro de litio. En la descripción
5 que sigue, en general se hará solamente referencia a los com-
plejos de 4,4'-metilendianilina pero se sobreentiende que to-
do ello es aplicable igualmente a los complejos de 2,3-di(4-
aminofenil)butano racémico.

10 El complejo puede ser utilizado para la vulcaniza-
ción de diversos prepolímeros o polímeros vulcanizables con
aminas; los más típicos y preferidos entre estos polímeros
son los prepolímeros o polímeros de uretano. La vulcanización
con el complejo, que está disperso en el vehículo líquido,
se efectúa por medios conocidos en la técnica.

15 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Existen diversos métodos para la preparación de
los complejos de esta invención.

20 En un método de preparación de estos complejos,
se hace reaccionar una solución acuosa de salmuera, conte-
niendo una sal de sodio o de litio seleccionada entre el gru-
po formado por cloruro, bromuro, yoduro y nitrito, con 4,4'-
metilendianilina (también denominada en lo que sigue MDA), ya
sea en un disolvente en el que sean solubles tanto el agua
como la MDA, por ejemplo un alcohol, ya sea con MDA sólida
25 en ausencia práctica de disolvente. Si la sal está presente



1 a una concentración relativamente diluída, por ejemplo entre
1 % y 12 % en peso aproximadamente, es preferible emplear un
disolvente de la MDA. Si la sal está presente a una concen-
tración superior a alrededor del 12 % en peso, entonces no
5 es necesario emplear ningún disolvente, agregándose directa-
mente la MDA cristalina sólida a la solución salina.

El precipitado cristalino formado por interacción
de la sal con la MDA se separa de la fase líquida, por ejem-
plo por filtración. El precipitado presenta una relación mo-
lar de MDA a sal de 3:1 y puede ser descompuesto en sus cons-
tituyentes adicionales por adición de un disolvente como ace-
10 tona, a temperatura elevada del orden de unos 40 a 100°C,
según la volatilidad del disolvente.

En el método con disolvente de preparación de los
15 complejos, puede mezclarse una solución acuosa relativamente
diluída (1 a 12 % en peso de sal) de una sal de sodio o de li-
tuo, seleccionada entre el grupo formado por cloruro, bromu-
ro, yoduro y nitrito, con una solución de 4,4'-metilendianili-
na en un disolvente adecuado, v.g. metanol, a una temperatu-
20 ra comprendida entre unos 20 y 60°C. Bajo estas condiciones,
la MDA reacciona con la sal de sodio o de litio para formar
un precipitado cristalino constituido por MDA y la sal en
una relación molar de 3:1. El precipitado cristalino se se-
para después de las aguas madres por filtración, decanta-
25 ción, centrifugación u otra operación adecuada.



19

1 En el método de preparación en el que puede em-
plearse una solución salina más concentrada (más de alrede-
dor del 12 % en peso de sal), se agrega MDA cristalina só-
lida a la solución de sal, agitando a una temperatura algo
5 más alta, en el intervalo de unos 50 a 90°C, con una canti-
dad algo en exceso sobre la cantidad estequiométrica reque-
rida para reaccionar con la cantidad de sal presente en ex-
ceso sobre el 12 % en peso. Bajo estas condiciones, tres
10 moles de MDA reaccionan con un mol de sal para formar un pre-
cipitado cristalino que puede separarse de la solución res-
tante por filtración, decantación, centrifugación u otra ope-
ración adecuada.

 Los complejos de otras sales, como nitrito sódico,
pueden formarse prácticamente por los mismos procedimientos
15 indicados para los complejos con cloruro sódico.

 El complejo tal como se ha formado generalmente
debe ser triturado hasta un tamaño de partícula que forme una
dispersión estable útil. Por lo menos alrededor del 90 % de
20 las partículas deben tener un diámetro no superior a unas
60 micras. Sin embargo, se prefiere que por lo menos alrede-
dor del 90 % tengan un diámetro no superior a 30 micras. En
las realizaciones más preferidas de esta invención, el tama-
ño de partícula del 90 % como mínimo de las mismas debe ser
de 5 micras o menos.

25 Para obtener este tamaño de partícula puede uti-



1 lizarse cualquier técnica habitual para reducir el tamaño
de las partículas. Sin embargo, se prefiere utilizar un mo-
lino de bolas o un molino neumático. Después de molido en
seco, el complejo puede ser dispersado en el vehículo lí-
5 quido mediante cualquier mezcladora de intensa acción de ci-
zallamiento tal como un molino de tres rodillos, un molino
coloidal o un molino de bolas. También es satisfactorio el
equipo utilizado en la industria de las pinturas para dis-
persar los pigmentos en los vehículos de la pintura. Una
10 descripción concisa del equipo de molienda y molturación pue-
de encontrarse en la obra "The Encyclopedia of Chemical Pro-
cess Equipment", W.J. Mead, Reinhold Publishing Corp., 1964,
pás. 485-507 y 615-632. Se observará que pueden utilizarse
molinos de bolas y otros molinos volteadores similares para
15 la molienda en mojado así como para la molienda en seco de
forma que la molienda y la preparación de la dispersión pue-
dan realizarse en una sola operación.

 El vehículo líquido inerte para efectuar la dis-
persión debe poseer las siguientes características. En pri-
20 mer lugar debe ser inerte para que no provoque la descompo-
sición del complejo. En segundo lugar, no debe reaccionar
con el polímero que está siendo vulcanizado. El vehículo lí-
quido no debe contener grupos funcionales que reaccionen con
los grupos amino del complejo ni con los grupos reactivos
25 con el amino presentes en el prepolímero. En el caso de las



1 aplicaciones en poliuretanos, el vehículo líquido no debe
contener hidrógenos activos que reaccionarían con los gru-
pos isocianato del prepolímero.

5 El líquido debe ser también fácilmente miscible
con el prepolímero o el polímero que ha de ser vulcaniza-
do de manera que el líquido y el polímero puedan ser fácil-
mente entremezclados. Esto representa una importante ven-
taja del uso de la dispersión ya que sirve para facilitar
la dispersión del agente vulcanizante uniformemente en el
10 seno del prepolímero o del polímero sin requerir el consumo
de mucha energía. Se ha encontrado que cuando el agente vul-
canizante finamente dividido se agrega por sí solo al polí-
mero o prepolímero, es necesaria una acción de mezcla relati-
vamente intensa para dispersar adecuadamente al agente cul-
vanizante. Esto no es precisamente incómodo pero puede dar
15 lugar a cierta vulcanización prematura debido al calor gene-
rado en la operación de mezcla. Se cree que esta diferencia
en la facilidad de mezcla es debida a la presencia de aglome-
rados de pequeñas partículas en el agente vulcanizante se-
co que no están presentes en las dispersiones de esta inven-
ción. La importancia de la compatibilidad mutua entre la fa-
se líquida de la dispersión de agente vulcanizante y el po-
límero o prepolímero que está siendo vulcanizado es ilustra-
da por el siguiente ejemplo. El aceite Nujol - un aceite de
20 petróleo hidrocarbonado ligero saturado - forma fácilmente
25



1 una dispersión estable con el complejo; sin embargo, la mezcla resultante es incompatible con los poliuretanos poliéteres y las dispersiones en Nujol son ineficaces para vulcanizar estos prepolímeros.

5 Generalmente, el vehículo líquido debe poseer una volatilidad suficientemente baja para no evaporarse del polímero vulcanizado después de la vulcanización o durante las aplicaciones en uso. Sin embargo, el vehículo líquido puede ser volátil siempre que sea compatible con el polímero en las aplicaciones donde la pérdida de un material disolvente pueda tener lugar sin dificultad, como en el caso de los revestimientos superficiales. Si el punto de ebullición del vehículo líquido es suficientemente bajo, como en el caso del cloruro de metileno, puede servir como agente de expansión durante la operación de vulcanizado para formar productos celulares.

15 Otras propiedades del vehículo líquido deben tener en cuenta la aplicación a la que se destina la composición; es decir, los revestimientos pueden requerir un vehículo líquido no colorante, etc.

20 Entre los ejemplos típicos de estos vehículos líquidos se encuentran el ftalato de di(2-etilhexilo) el bi(2-etilhexanoato) de tetraetilenglicol y el aceite Dutrex 739, un aceite de elaboración aromático que es un producto de la Shell Oil Company y contiene 0 % de asfaltenos, 18 %



1 de compuestos polares, 76 % de aromáticos y 6 % de deriva-
dos saturados del petróleo, según se determina por el méto-
do de arcilla-gel de la ASTM D2007. Otros líquidos útiles
5 son otros ésteres del ácido ftálico e isoftalatos afines
así como los ésteres trimelíticos, ésteres de diácidos ali-
fáticos como los ácidos adípico, azelaico y sebácico, acei-
tes de elaboración o diluyentes hidrocarbonados, aromáticos
y nafténicos, bifenilos halogenados y sulfonamidas aromáti-
cas líquidas. También pueden utilizarse aceites hidrocarbo-
10 nados parafínicos pero en general su compatibilidad con la
mayoría de los polímeros vulcanizables por aminas conocidos
es limitada y, por lo tanto, solamente tienen valor en raras
ocasiones.

15 Los líquidos que generalmente no son aceptables
como vehículos son los materiales como los ácidos carboxí-
licos que tienen tendencia a descomponer el complejo de ami-
na-sal. Además estos líquidos no serían aceptables con los
sistemas que contienen grupos isocianato o epoxi. Como ya
se ha indicado anteriormente, los aceites parafínicos no son
20 adecuados para muchos polímeros vulcanizables por aminas de-
bido a su limitada compatibilidad.

Además también puede agregarse, si se desea, un
agente dispersante soluble en aceites. El agente dispersante
sirve para facilitar la dispersión del complejo en el vehícu-
25 lo líquido y reduce la viscosidad de la dispersión resultan-



1974

1 te. Un agente dispersante típico que ha resultado eficaz
es la lecitina. Pueden utilizarse otros agentes tensoactivos
solubles en aceite como los monoglicéridos y diglicéridos
fosfatados, el bromuro de cetilpiridinio y el bromuro de
5 cetiltrimetilamonio. Lo que sigue es una indicación del
valor de la lecitina en las dispersiones. La viscosidad de
una dispersión conteniendo una mezcla de pesos iguales del
complejo y ftalato de di(2-etilhexilo) sin lecitina presen-
ta un valor Brookfield de 16.000 cps aproximadamente mientras
10 que la adición de 1 % de lecitina (calculado sobre el peso
del complejo) reduce la viscosidad a 2000 cps aproximada-
mente. Pueden incluirse otros materiales en la dispersión
como negro de humo, pigmentos, antioxidantes, retardantes
de la combustión, etc.

15 Pueden prepararse dispersiones que contienen has-
ta alrededor del 75 % en peso de complejo. Generalmente, es
más conveniente preparar y utilizar dispersiones que contie-
nen de 40 a 60 % en peso de complejo. Evidentemente, las dis-
persiones pueden prepararse o diluirse a concentraciones más
20 bajas del complejo, si así se desea. Si se agrega un agente
tensoactivo, éste constituirá hasta el 5 % en peso sobre el
peso del complejo y preferiblemente del 0,5 al 2,0 % en peso.
Debe insistirse en que el agente tensoactivo es opcional.
También debe observarse que algunas de las dispersiones pre-
25 sentan un comportamiento tixotrópico que impide la sedimen-



1 tación durante el almacenamiento y viscosidades operables
bajo las condiciones de cizallamiento encontradas, por ejem-
plo, en el bombeo. Las dispersiones en azelato de di(2-etil-
hexilo) presentan este comportamiento.

5 Después de formada, la dispersión puede ser uti-
lizada para vulcanizar los prepolímeros o polímeros vulcani-
zables por aminas; son típicos de estos polímeros los ureta-
nos. Otros prepolímeros o polímeros que pueden ser vulcani-
zados con el complejo de esta invención son los siguientes:

- 10 1. Resinas epoxi como las descritas en la "Encyclopedia of
Polymer Science and Technology", Interscience Publishers,
New York (1967), Volumen 6, págs. 212-221. La vulcanización
de ciertas resinas epoxi con metilendianilina está descri-
ta en la patente estadounidense 2.773.048 de Formo y cola-
boradores. En este procedimiento, el complejo amínico pue-
de ser utilizado en cantidades equivalentes a las sugeridas
para la diamina libre en la patente estadounidense
15 2.773.048 y en la "Encyclopedia of Polymer Science and
Technology", Vol. 6, págs. 226-230.
- 20 2. Polímeros hidrocarbonados halogenados como los polímeros de
cloropreno, caucho butilo clorado y polietileno y polipro-
pileno clorados. Los polímeros de cloropreno están descri-
tos en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology",
Vol. 3, (1965), págs. 705-728. El caucho butilo clorado y
25 su vulcanización por diaminas está descrito en la patente



- 1 inglesa 815.939. En la vulcanización de polímeros haloge-
nados de estos tipos con el complejo utilizado en esta in-
vención, es costumbre incluir un óxido metálico aceptor de
ácidos como el óxido de cinc. La vulcanización o reticula-
5 ción de polímeros hidrofluorados con poliaminas está des-
crita en la patente estadounidense 2.979.490 de West.
3. Polímeros clorosulfonados como los descritos en la patente
estadounidense nº 2.723.257 de McAlevy, que se refiere a
la vulcanización de estos polímeros con diaminas aromáti-
cas entre las que se encuentra la metilendianilina.
- 10 4. Polímeros que contienen grupos haluro de acilo como $\begin{array}{c} \text{---C---Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
y grupos haloformiato como $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---O---C---Cl} \end{array}$. La vulcanización de es-
tos polímeros con metilendianilina es análoga a la vulcani-
15 zación de los polímeros clorosulfonatados.
5. Polímeros conteniendo grupos anhídrido que por reacción
con las diaminas forman ligandos amida.
6. Organopolisiloxanos como los descritos en la patente esta-
dounidense 2.938.010 de Bluestein, patente que se refiere
20 al uso de diaminas como agentes vulcanizantes de los orga-
nopolisiloxanos.

Todas las patentes y artículos antes citados se
incorporan aquí a título de referencia.

25 Los prepolímeros y/o polímeros se mezclan con la
dispersión antes descrita y después se vulcanizan por las téc-



1 nicas habituales.

5 Como los uretanos (es decir, prepolímeros y polí-
meros que contienen grupos isocianato) son polímeros típicos
que pueden ser vulcanizados por el procedimiento de esta in-
vención, incluiremos una descripción más detallada del proce-
dimiento de vulcanización con los uretanos; insistimos en que
no hay ninguna intención de limitar la invención a los ureta-
nos sino que ésta se refiere a todos los polímeros y prepolí-
meros vulcanizables por aminas de los que son representativos
10 los mencionados anteriormente y que están comprendidos dentro
de los límites de esta invención.

15 Los poliuretanos se forman en general haciendo reac-
cionar en primer lugar un poliéter-poliol o un poliéster-poliol
con un exceso molar de un di-isocianato orgánico para formar
un prepolímero con grupos terminales isocianato. Después el
prepolímero se vulcaniza para aumentar su peso molecular des-
de menos de unos 3000 a más de unos 10.000. Se encuentran ejem-
plos de estos polímeros en las patentes estadounidenses
2.620.516, 2.777.831, 2.843.568, 2.866.774, 2.900.368,
20 2.929.800, 2.948.691, 2.948.707 y 3.114.735, incorporadas
aquí por referencia.

25 Antes de la operación de vulcanización propiamente
dicha, deben mezclarse entre sí la dispersión y el polímero o
prepolímero vulcanizable por aminas. En el caso de los políme-
ros y prepolímeros líquidos, como los prepolímeros de uretano



1 terminados en isocianato o las resinas epoxi líquidas, la dis-
persión puede mezclarse con el polímero vulcanizable por me-
dios que varían desde el mezclado manual con una espátula
hasta el mezclado en mezcladoras continuas a gran velocidad
5 del tipo normalmente utilizado para mezclar diaminas con pre-
polímeros de poliuretano. La mezcla también puede efectuarse
en dispositivos estáticos, v.g. mezcladores Kenicx (Kenicx
Corp.), solos o en combinación con mezcladores mecánicos. Pa-
ra asegurar la obtención de vulcanizados exentos de burbujas,
10 la mezcla de dispersión y prepolímero debe ser desgasificada
por agitación a vacío antes de su uso. Alternativamente, la
dispersión y el prepolímero pueden ser desgasificados indepen-
dientemente antes de mezclarlos, bajo condiciones que no per-
mitan el contacto con los gases como el aire. En el caso de
15 un polímero o goma de tipo sólido que haya de ser vulcaniza-
do, la dispersión puede ser mezclada en un mezclador de cau-
cho o en un mezclador interno (mezclador Banbury). Una vez
que la goma ha formado bandas sobre el mezclador o se ha des-
menuzado en el mezclador interno, puede agregarse directamente
20 la dispersión y continuar la operación de mezclado hasta que
se prepara una mezcla uniforme.

Al mezclar la dispersión de complejo con los pre-
polímeros líquidos o con las gomas masticables, la temperatu-
ra debe mantenerse por debajo del punto de descomposición del
25 complejo con objeto de evitar la posibilidad de una vulcaniza-



18

1 ción prematura. En este procedimiento, el punto de descompo-
sición del complejo es función del complejo particular utili-
zado y del polímero en el cual se dispersa el complejo. En
5 el caso de los prepolímeros de uretano terminados en grupos
isocianato y el complejo con cloruro sódico de la metilendia-
nilina, la mezcla debe realizarse por debajo de 80°C y prefe-
riblemente alrededor de 50-60°C.

10 La temperatura a utilizar durante la vulcanización
de los uretanos será alrededor de 80-180°C. La temperatura no
es especialmente crítica pero debe ser superior a la tempera-
tura a la cual el complejo se disocia en el sistema que está
siendo vulcanizado; esta temperatura variará también con cada
complejo particular. El complejo entre cloruro sódico y 4,4'-
15 metilendianilina comienza a disociarse a unos 90°C en un sis-
tema de uretano.

La vulcanización completa durará habitualmente alre-
dedor de 1 minuto a 24 horas, según la temperatura de los ure-
tanos, cuando se utiliza el complejo de MDA/cloruro sódico.
20 Las condiciones de vulcanización preferidas oscilan entre 0,5
y 12 horas a temperaturas comprendidas entre 100 y 150°C apro-
ximadamente. A estas temperaturas de vulcanización preferidas,
se produce una vulcanización suficiente para permitir el des-
moldeo dentro de unos 5 segundos a unos 5 minutos debido a la
gran reactividad de la MDA una vez que se ha liberado del com-
25 plejo. En este procedimiento, es ventajosa la gran reactivi-



1 dad de la MDA mientras que esta reactividad impide cualquier
aplicación práctica de la MDA en los procedimientos de vulca-
nización de la técnica anterior, en los que se produce una
5 gelificación antes de haber conseguido mezclar uniformemen-
te la MDA libre y el prepolímero. El procedimiento de esta
invención da un tiempo ilimitado para mezclar, almacenar pro-
longadamente la mezcla y amplio tiempo para llenar los moldes
más complejos, dando también lugar a una gelificación casi
instantánea que permite desmoldear tan pronto como se ha ca-
10 lentado la mezcla.

Los tiempos de vulcanización varían en otros sis-
temas poliméricos como ya se ha indicado anteriormente. En
general, los tiempos de vulcanización recomendados en los pro-
cesos de vulcanización de la técnica anterior utilizando dia-
15 minas libres resultan satisfactorios en el procedimiento de
esta invención debido a que las temperaturas de vulcanización
recomendadas son generalmente superiores al punto de descom-
posición del complejo. En el caso de las resinas epoxi, se su-
gieren unos tiempos de vulcanización de 15 segundos a 15 mi-
20 nutos a temperaturas de 120 a 190°C. En el caso de los polí-
meros hidrocarbonados o halogenados, se sugieren unos tiempos
de alrededor de 1 a 2 horas, a temperaturas de unos 100 a
220°C. Pueden utilizarse condiciones similares para el polieti-
lino clorosulfonado.

25 Se cree que las reacciones que tienen lugar en este



1 procedimiento de vulcanización son idénticas a las que se producen cuando se utiliza MDA libre como agente vulcanizante por los procedimientos de vulcanización de la técnica anterior.

5 El equipo y los procedimientos de vulcanización utilizados en esta invención son convencionales.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de esta invención y, por lo tanto, no deben considerarse en modo alguno limitativos de su alcance. Las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLOS

Para determinar las propiedades físicas de los polímeros vulcanizados preparados en los ejemplos se emplean los siguientes métodos ASTM.

15	Módulo a 100 % de alargamiento, M_{100}	D412
	Módulo a 200 % de alargamiento, M_{200}	D412
	Módulo a 300 % de alargamiento, M_{300}	D412
	Resistencia a la tracción, R_T	D412
	Alargamiento a la ruptura, A_R	D412
20	Compresión permanente a la ruptura, E_R	D412
	Resistencia al desgarramiento Trouser	D470*
	Dureza Shore A	D676
	Dureza Shore D	D1484

25 * Se emplea una muestra de ensayo rectangular de 3,81 x 7,62 cm con un corte de 3,81 cm sobre el eje más largo para evi-



1 tar la formación de "cuello". La muestra se estira a una
velocidad de 127 cm/minuto.

Preparación del complejo 4,4'-metilendianilina/NaCl

5 Se mezcla una solución de 250 g de 4,4'-metilendianilina en 1000 ml de metanol a 50°C con una solución de 50 g de cloruro sódico en 250 ml de agua, también a 50°C. La mezcla se enfría a 25°C y los cristales del complejo se recogen en un embudo de filtro fritado grosero y se lavan tres veces con un total de 500 ml de una solución fría de 80 % de metanol y 20 % de agua. Los cristales se secan al aire a unos 25°C.

Análisis: C, 71,4 %; H, 6,5 %
Calculado: C, 71,7 %; H, 6,5 %

EJEMPLO 1

15 A. En un molino de bolas de 132,5 litros, que está lleno hasta la mitad con un medio de molienda (guijarros de 13-19 mm) se introducen 11,35 kg de ftalato de di(2-etilhexilo). Se agregan 114 g de lecitina cruda (Central Soya - Chemurgy Division) y se dispersa en ftalato de di-isooctilo haciendo funcionar el molino de bolas durante 30 minutos. Se añaden 11,35 kg del complejo tri(4,4'-metilendianilina)/cloruro sódico (con un tamaño de partícula superior a 60 micras) y el molino de bolas se hace funcionar durante 24 horas a 40 revoluciones por minuto aproximadamente. Periódicamente se toman muestras y se purga el molino de bolas para aliviar



1 la presión acumulada debido al calentamiento producido. Las
fotomicrografías revelan que el tamaño medio de partícula
de las partículas mensurables mayores en la dispersión se ha
reducido a aproximadamente 15-17 micras después de 6 a 8 ho-
5 ras de molienda.

B. Se prepara una dispersión similar en un molino de
bolas utilizando un complejo que primero se ha molido en un
molino neumático. En este caso, donde el tamaño inicial de
partícula es de 5 micras o menos, se consigue una dispersión
10 adecuada al cabo de sólo 4 horas de molienda a bolas.

C. Cien gramos de un prepolímero preparado por reac-
ción de 2 moles de 2,4-tolileno-di-isocianato con 1 mol de po-
litetrametilen-éter-glicol (peso molecular, aproximadamente
1000) se desgasifican a fondo agitándolos a 80°C y 5 mm Hg.
15 Se enfría el prepolímero a 50°C y después se mezclan con el
prepolímero 33 g de la dispersión de la Parte A o B de este
ejemplo, con rápida agitación mecánica. La cantidad de dis-
persión proporciona agente vulcanizante suficiente para reac-
cionar con el 100 % de los grupos NCO existentes en el prepo-
20 límero. La mezcla de prepolímero y dispersión se agita y des-
gasifica a 50°C durante 15 minutos, después se vierte en las
cavidades de los moldes y se vulcaniza en una prensa hidráulica
a una presión del pistón de 18.200 kg a 115°C, durante una
hora. Las muestras vulcanizadas se equilibran a la temperatu-
25 ra ambiente y una humedad relativa del 50 % durante 3 días,



1 antes de medir las siguientes propiedades físicas:

	M_{100} , kg/cm ²	91
	M_{200} , kg/cm ²	112,5
	M_{300} , kg/cm ²	134
5	R_T , kg/cm ²	302
	A_R , 100 %	530
	Compresión permanente, %	17
	R. desgarramiento Trouser, kg/cm	41
	Dureza Shore A	90
10	Dureza Shore D	42

Las mezclas de dispersión y prepolímero preparadas a 55°C en un equipo mezclador continuo para poliuretanos colados ("Mark IV" Hydrosponder - Automatic Process Control, Inc., Union, N.J.) son todavía fácilmente manejables al cabo de dos semanas de almacenamiento a la temperatura ambiente. Esta mezcla estable puede ser vulcanizada siempre que se desee calentándola a temperaturas superiores a unos 100°C.

D. Se forma una dispersión del complejo en un aceite de petróleo hidrocarbonado aromático conteniendo 18 % de compuestos polares, 76 % de aromáticos y 6 % de saturados por el método ASTM D2007 (Aceite Dutrex 739, Shell Oil Co.). Una muestra del complejo, previamente molida en un molino hidráulico hasta un tamaño de partícula de unas 5 micras, se dispersa en el aceite hidrocarbonado mezclándolo con un mezclador radial de dientes muescados (Hockmeyer "Discperser"). Este mez



1 clador es típico de los utilizados en la industria de la pin-
tura para dispersar los pigmentos en un vehículo. Se mezclan
pesos iguales del complejo y de aceite con una cantidad de
lecitina equivalente al 1 % del peso del complejo. El mezcla-
5 dor se hace funcionar a 4000 rpm durante 6 minutos para produ-
cir la dispersión.

Se mezclan 33 g de la dispersión con 100 g del
prepolímero descrito en 1 C también a 4000 rpm durante 6 mi-
nutos. La mezcla resultante se desgasifica a 50°C y 5 mm Hg
10 durante 30 minutos y después se vulcaniza en prensa a 115°C
durante una hora. Las propiedades del vulcanizado se dan a
continuación:

	M_{100} , kg/cm ²	112,5
	M_{200} , kg/cm ²	155
15	M_{300} , kg/cm ²	211
	R_T , kg/cm ²	366
	A_R , %	410
	Compresión permanente, %	10
	R. al desgarramiento Trouser, kg/cm	37,5
20	Dureza Shore A	94
	Dureza Shore D	49

E. Puede prepararse una dispersión 50:50 del complejo
en aceite mineral (Nujol) por los métodos de las partes A y
B del Ejemplo 1. Sin embargo, la dispersión resultante es in-
25 compatible con los prepolímeros de la parte C y las mezclas

18 FEB. 1954

1 no producen vulcanizados de cauchos sólidos como las dispersiones en ftalato de di(2-etilhexilo) o en aceites aromáticos.

F. Se obtienen resultados prácticamente idénticos en las partes A y C del Ejemplo 1 cuando el ftalato de di(2-etilhexilo) se sustituye por un peso igual de di-(2-etilhexanoato) de tetraetilenglicol.

EJEMPLO 2

Se utiliza la dispersión preparada en el Ejemplo 1A para vulcanizar un polímero epóxido mezclando 6,8 g de la dispersión con 6,25 g de una resina epoxi líquida que es el producto de reacción del bisfenol A y epiclorhidrina con un equivalente epoxi de 200 (Epon 828, Shell Chemical Co.). La mezcla resultante se vierte en un molde y se vulcaniza en estufa durante 3 horas a 100°C para formar un producto vulcanizado resiliente y duro.

EJEMPLO 3

Se mezclan los siguientes materiales en un mezclador de caucho a 50°C.

	<u>Agentes de formulación</u>	<u>Partes</u>
20	Polímero de policloropreno - preparado prácticamente por el procedimiento del Ejemplo 2 de la patente estadounidense 3.655.827	100
	N-fenil- α -naftilamina	2,0
	Acido esteárico	0,5
	Magnesia calcinada	1,0
25	Negro de humo SRF	58



<u>Agentes de formulación</u>	<u>Partes</u>
Dispersión del complejo MDA/NaCl preparada en el Ejemplo 1A	4,5
Oxido de cinc	5,0
Petrolato	1,0

La formulación resultante se vulcaniza durante 30 minutos a 153°C para formar un vulcanizado con las siguientes propiedades físicas:

M_{100} , kg/cm ²	42
M_{200} , kg/cm ²	120
R_{η} , kg/cm ²	178
A_R , %	265

De nuevo el producto resultante tiene las características típicas de un producto vulcanizado de este tipo.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento mejorado para la preparación de un agente adecuado para uso en la vulcanización de polímeros y prepolímeros vulcanizables por aminas, caracterizado por:

(1) formar partículas de por lo menos un componente seleccionado entre:

(A) un complejo de 3 moles de 4,4'-metilendianilina y

1 mol de una sal seleccionada entre el grupo formado

por cloruro sódico, bromuro sódico, yoduro sódico, ni-



- 1 trito sódico, cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, nitrito de litio y cianuro sódico y
- 5 (B) un complejo de 3 moles de 2,3-di(4-aminofenil)butano y 1 mol de una sal seleccionada entre el grupo formado por cloruro sódico, bromuro sódico, yoduro sódico, cloruro potásico, bromuro potásico, yoduro potásico, cloruro de rubidio, bromuro de rubidio, yoduro de rubidio, cloruro de cesio, bromuro de cesio y yoduro de cesio;
- 10 (2) combinar dichas partículas con un vehículo líquido inerte en una proporción tal que la combinación contenga hasta 75 % de las partículas, calculado sobre el peso total de partículas y líquido inerte;
- 15 (3) agitar la combinación resultante hasta que se obtiene una dispersión uniforme de las partículas en el líquido inerte y con agitación suficiente para garantizar que por lo menos el 90 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 60 micras.
- 20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dicho líquido inerte es ftalato de di(2-etilhexilo).
3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dicho líquido inerte es bis(2-etilhexanoato) de tetraetilenglicol.
- 25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde



1

dicho líquido inerte es un aceite de elaboración aromático.

5

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE ADECUADO PARA USO EN LA VULCANIZACION DE POLIMEROS Y PREPOLIMEROS VULCANIZABLES POR AMINAS.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintiocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 13 Febrero 1.974

BERNARDO UNGRIA

B.P.

15

20

25

py