



Int. Cl.: 808 J // 6086

3034

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

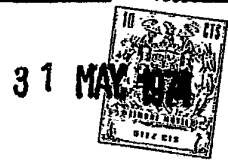
SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: Wilmington, Delaware, 19898, U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA EL CURADO DE
PREPOLIMERO O POLIMERO DE URETANO.-

Prioridad: Patente estadounidense n.º 365,979 del 1-6-73 y
" 436,950 del 28-1-74

anr.-



1 Extracto de la Invención.

La presente invención se refiere a un método pa
ra obtener un artículo moldeado por inyección, a presión
elevada, de una dispersión fluida de un complejo de 4,4'-me
5 tilen-dianilina y una determinada sal de metal alcalino en
un polímero o prepolímero terminado en isocianato dentro de
un molde, cerrado, precalentado, que se mantiene a una tem-
peratura de aproximadamente 100-195°C. La dispersión se in-
yecta a suficiente velocidad para que el llenado del molde
10 tenga lugar antes de la gelificación de la dispersión fluí-
da y el vaciado de poliuretano termofijado se saca en me-
nos de tres minutos aproximadamente después que se completa
el llenado del molde. La presente invención elimina la nece-
sidad de una etapa de desgasificado.

15 También se pretende incluir un sistema de cura-
do en una fase en la presente invención. En resumen, el mé-
todo en una fase supone mezclado y reacción simultánea de
uno o más polioles, uno o más poliisocianatos y el complejo
de 4,4'-metilen-dianilina y sal.

20 Fundamento de la Invención.

El curado de polímeros curables por aminas, ta-
les como prepolímeros de poliuretanos terminados en isocia-
nato, es bien conocido. Antes, el curado suponía, general-
mente, la mezcla del agente de curado amínico con el prepo-
25 límero de uretano, o intermedios del polímero en el caso de
un procedimiento en una fase, justamente antes de su em-
pleo, por medios adecuados al material del que se trata y
la colocación de la mezcla en un molde de manera que pudie-
ra adoptar una forma útil. El molde se calienta entonces pa
30 ra completar la reacción de curado. El molde se llenaba,



1 tradicionalmente, por vertido de la mezcla de agente de cu-
rado e intermedios de polímero o prepolímero de uretano di-
rectamente en el molde. Debido a la elevada velocidad de
reacción de los grupos isocianato incluso con diaminas aro-
máticas, ha sido necesario emplear diaminas aromáticas impa-
5 didas, tales como 4,4'-metilenbis(2-cloroanilina) y 3,3'-di-
clorobencidina. Aunque estas aminas generalmente proporci-
onan abundante tiempo para mezclar y llenar el molde, son
tan inactivas que se requieren tiempos relativamente largos
antes que el desmoldeo sea posible. Este procedimiento de
10 técnicas anteriores requiere además la introducción de al
menos dos corrientes con sus problemas de ondulado e inme-
diata nivelación de la cabeza de mezcla después del uso. Du-
rante la operación de curado, el aire, del que suele haber
15 trazas en el polioliol, o el CO₂ que se ha formado por reac-
ción de los intermediarios de polímero o prepolímero de ure-
tano con agua, o el aire que ha podido ser atrapado durante
el mezclado del agente de curado con los intermediarios de
polímero o prepolímero, tiende a escapar y forma burbujas.
20 Esto es, por supuesto, un gran inconveniente ya que las bur-
bujas de aire quedarán retenidas en el producto de poliure-
tano final curado y afectarán con ello su utilidad. Antes se
utilizaba una etapa de desgasificado para eliminar el gas
del sistema. Esta etapa de desgasificado presenta varias
25 desventajas; inicialmente, por regla general, la etapa de
desgasificado falla en la eliminación de todo el gas y es
frecuente encontrar burbujas dentro del producto de poliure-
retano. Además, la operación de desgasificado requiere dis-
positivos para la desgasificación que son caros. El equipo
30 típico expone a los materiales formadores de poliuretano,



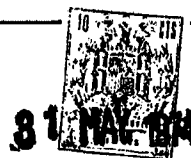
1 a un vacío moderadamente intenso a temperatura elevada y
agitación.

Según esto, se necesita un procedimiento eficaz
y económico para el curado con amina de polímeros de ureta-
5 no o prepolímeros de uretano que se caracterice por una ma-
yor seguridad en los procesos y rápido desmoldeo, evitando
además la necesidad de una etapa aparte de desgasificado.

Resumen de la Invención.

Según esta invención, se ha encontrado inesp-
10 radamente un procedimiento de moldeo rápido y eficaz de pre-
polímeros o intermediarios de polímeros de uretano curados
con amina sin empleo de una etapa separada de desgasifica-
do. El procedimiento se discute en términos de un prepolíme-
ro terminado en isocianato, pero se pretende incluir políme-
15 ros de uretano formados por el procedimiento de una sola fa-
se.

Los prepolímeros que han de tratarse según la
presente invención se forman por reacción de poliéteres de
polioles o poliésteres de polioles con un exceso en moles
20 de un diisocianato orgánico; el prepolímero resultante tie-
ne grupos isocianato terminales. Se añade un agente de cura-
do al prepolímero para formar una dispersión fluída con él.
El agente de curado es un complejo de 4,4'-metilendianilina
y una determinada sal de metal alcalino, preferiblemente
25 cloruro de litio o cloruro de sodio. La dispersión fluída
tiene una estabilidad finita, medida en horas a temperatu-
ras por debajo de aproximadamente 80°C, que le permite su
introducción en el molde en forma de corriente única, elimi-
nándose así el problema de las ondas. La estabilidad limita-
30 da elimina también la necesidad de nivelar la tobera de in-



1 yección. La dispersión se inyecta a elevada presión en el
molde; la presión es tal que impide la entrada de aire u
otro material gaseoso que, al escapar, forme burbujas en el
fluido. La temperatura en el molde se mantiene a un nivel
5 suficientemente alto para romper el complejo y dar lugar a
un rápido curado del prepolímero terminado en isocianato,
100-195°C. El curado se efectúa en un tiempo no superior a
tres minutos aproximadamente, preferiblemente menor a dos
minutos, aproximadamente. Debido a este rápido curado, no
10 ha de mantenerse la presión durante un largo periodo de
tiempo y por eso no añade un gran gasto al proceso. Sorpren
dentemente se ha visto que es posible cargar aún grandes
moldes complicados con la dispersión fluida antes de que
la gelificación impida el flujo y aún el desmoldeo en un pe
15 riodo menor a tres minutos.

Al cabo del periodo de estabilización, se recu
pera un artículo de poliuretano termofijado, moldeado, que
puede además curarse si se desea. Cuando se utiliza un pro
cedimiento en una fase, se mezclan y hacen reaccionar simul
20 táneamente uno o más polioles, uno o más poliisocianatos y
el complejo. Tan pronto como la mezcla se ha formado, debe
inyectarse en el molde. El procedimiento en una fase no es
el preferido porque no tiene la estabilidad limitada del
procedimiento de prepolímero.

25 Descripción detallada.

Con más detalle, cuando se moldea el poliureta
no por el método del prepolímero, se debe hacer primero reac
cionar un polieter poliólico o un poliester poliólico con
un exceso en moles de un diisocianato orgánico para formar
30 un prepolímero que tenga grupos isocianato terminales.



1 Se cura entonces el prepolímero para aumentar su peso mole-
cular desde menos de 3.000, aproximadamente, hasta 10.000
aproximadamente. Ejemplos de tales prepolímeros y su forma-
ción se encuentran en las Patentes U.S. Nº 2.620.560;
5 2.777.831; 2.843.560; 2.866.774; 2.900.368; 2.929.800;
2.948.691; 2.948.707; 3.114.735 y 3.188.302; los números de
estas patentes se incorporan aquí como referencia. Los poli-
eter o poliester-poliólicos preferidos son los siguientes:
10 polipropilen-éter de glicol, politetrametilen-éter de gli-
col, poli(etilen-adipato) de glicol, poli(etilen/propilen-
adipato) de glicol, poli(tetrametilenadipato)de glicol y po-
li(caprolactona) de glicol. Para los polioles se prefiere
por lo general pesos moleculares de 500-3000.

15 Los diisocianatos orgánicos preferidos son toli-
lendiisocianato y 4,4'-metilenbis(isocianato de fenilo).

Normalmente el poliol que se recibe contiene al-
go de aire introducido que antes tendía a formar burbujas
durante el curado térmico.

20 Antes de la operación de curado misma, se re-
quiere la mezcla y/o molienda del uretano con partículas fi-
namente divididas del complejo. El tamaño de partículas del
complejo es, típicamente, de 1-150 micras, preferiblemente
de 1-10 micras. La molienda del complejo puede llevarse a ca-
bo en un equipo de pulverización patrón tal como el molino
25 hidráulico y molinos de martillos verticales que emplean
clasificación neumática para separar el material pulveriza-
do del molino.

30 El agente de curado se prepara por formación de
un complejo entre la 4,4'-metilendianilina y una sal, se-
leccionada entre nitritos y haluros, excepto fluoruros, de



1 sodio y litio, y cianuro sódico. Específicamente, las compo-
siciones que han de ser utilizadas como agentes de curado
para los prepolímeros o polímeros de uretano incluyen los
5 productos de reacción de 4,4'-metilendianilina con las si-
guientes sales, en la relación de 3 moles de metilendianili-
na a 1 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.

10 Debido a que se encuentran más fácilmente, y
por su coste, se prefieren los complejos derivados de la
4,4'-metilendianilina y cuya sal es cloruro de sodio o clo-
ruro de litio. El complejo que se prefiere sobre todo es el
derivado de 4,4'-metilendianilina y cloruro sódico.

15 Existen diversidad de métodos para preparar los
complejos de la presente invención.

En un método de preparación de los complejos de
esta invención, se hace reaccionar una solución acuosa o so-
lución salina que contiene una sal de sodio o litio selec-
cionada del grupo que consiste en cloruro, bromuro, yoduro
20 y nitrito, con 4,4'-metilendianilina (a la que se referirá
en adelante como MDA) bien en un disolvente que tenga un
grado de solubilidad mutuo para agua y para MDA, tal como
un alcohol, o bien con MDA sólida en ausencia sustancial de
disolvente. Si la sal está presente en concentración relati-
25 vamente diluída, por ejemplo entre aproximadamente 1% y
aproximadamente 12% en peso, se emplea preferiblemente un
disolvente para la MDA. Si la sal está presente en una con-
centración por encima de 12 por ciento en peso, aproximada-
mente, entonces no necesita ser empleado disolvente, añadién-
30 dose el MDA cristalino directamente a la solución de la sal.



1 Se separa de la fase líquida por ejemplo por
filtración el precipitado cristalino formado por interacción
de la sal y del MDA. El precipitado tiene una relación mo-
lar de 3:1 de MDA a sal y puede descomponerse en sus consti-
5 tuyentes originales por adición de un disolvente tal como
acetona a una temperatura elevada en el intervalo de aproxi-
madamente 40º a 100ºC, dependiendo de la volatilidad del di-
solvente.

10 En el método de preparación de complejos con di-
solventes, se puede mezclar una solución acuosa relativamen-
te diluída (1 a 12 por ciento en peso de sal) de una sal de
sodio o litio seleccionada del grupo que comprende el cloru-
ro, bromuro, yoduro y nitrito, con una solución de 4,4'-meti-
lendianilina en un disolvente adecuado, por ejemplo meta-
15 nol, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente
20 a 60ºC. Bajo estas condiciones el MDA reacciona con la
sal de sodio o litio para formar un precipitado cristalino
que consiste en MDA y la sal en una relación molar de 3:1.
Se separa entonces el precipitado cristalino de las aguas
20 madres por filtración, decantación, centrifugación u otra
operación adecuada.

25 En el método de preparación en el que puede em-
plearse una solución de sal más concentrada (más de 12 por
ciento en peso de sal, aproximadamente) se añade el MDA cris-
talino a la solución de sal, con agitación, a una temperatu-
ra algo más alta en el intervalo de aproximadamente 50ºC a
90ºC, en una cantidad ligeramente en exceso sobre la canti-
dad estequiométrica requerida para reaccionar con la canti-
dad de sal que está presente en exceso de 12 por ciento en
30 peso aproximadamente. Bajo estas condiciones, reaccionan



1 tres moles de MDA con una mol de sal para formar un precipi-
tado cristalino que puede separarse de la solución que queda,
por filtración, decantación, centrifugación u otra operación
adecuada.

5 Los complejos de otras sales, tal como nitrito
sódico puede formarse por los mismos procedimientos, sustan-
cialmente, trazados para los complejos de cloruro sódico.

10 La mezcla del complejo finamente dividido con
prepolímeros líquidos puede realizarse en mezcladores de
amasado, mezcladores de hélice de gran velocidad, mezclado-
res tipo paletas y similares. Para obtener los mejores re-
sultados, se prefiere que la mezcla encontrada en los prece-
dentes tipos de mezcladores se mezcle además (o se disperse
el complejo) por empleo de un molino de triple rodillo tal
15 como se utiliza en las manufacturas de tinta y pinturas. Las
dispersiones mejoradas también pueden prepararse en molinos
coloidales. Estos distintos tipos de mezcladores y molinos
se describen en "La Enciclopedia de Equipo de Procesos Quí-
micos" W. J. Mead, Reinhold (1964).

20 El complejo también puede utilizarse en forma
de una dispersión en un líquido como vehículo inerte que
sea compatible con el poliuretano. Entre los líquidos ade-
cuados se incluyen plastificantes de esteres aromáticos ta-
les como ftalato de dioctilo, plastificantes de esteres ali-
25 fáticos tales como di(2-etilhexanoato) de tetraetilenglicol
y aceites de hidrocarburos muy aromáticos tales como Dutrex
739 Oil, un producto de Shell Oil Co. El empleo de tales
dispersiones simplifica las medidas y reduce el tiempo y la
energía requeridas para mezclar adecuadamente el complejo
30 con el prepolímero.



1 Al mezclar el complejo con los prepolímeros o
polímeros fluidos la temperatura debe mantenerse por debajo
del punto de descomposición del complejo con vistas a evitar
la posibilidad de un curado prematuro. En el procedimiento
5 presente, el punto de descomposición del complejo es fun-
ción del complejo particular que se utiliza y del prepolí-
mero o polímero en el que se dispersa el complejo. Para los
prepolímeros de uretano terminados en isocianato y el com-
plejo de cloruro sódico de metilendianilina, el mezclado de
10 berá realizarse por debajo de 80°C y preferiblemente por de-
bajo de 50°C.

No hay necesidad de una etapa de desgasificado
ya que se mantiene la presión sobre el material en el mol-
de. La fijación del moldeo se completa tan rápidamente que
15 la presión necesita mantenerse durante un tiempo mínimo,
por ejemplo menos que tres minutos, preferiblemente menos
que dos minutos aproximadamente.

El prepolímero se inyecta también en el molde
bajo presión. Puede llevarse a cabo la inyección por medio
20 de cualquier aparato de inyección de tipo convencional tal
como dispositivos de moldeo por inyección con pistón o tor-
nillo. También puede realizarse el llenado del molde por me-
dio de bombas debido a las bajas presiones que se necesitan.
La presión debe ser suficientemente elevada para obviar el
25 desgasificado del prepolímero. Típicamente es suficiente
una presión de 7-56 kg/cm² preferiblemente 17-35 kg/cm²
aproximadamente. Se pueden utilizar presiones más elevadas
si se desea y siempre que resulte práctico. La presión se
puede tomar de cualquier fuente convencional.

30 La temperatura empleada durante el curado del



1 polímero o prepolímero de uretano es de 100°C-195°C, prefe-
riblemente de 165-195°C. Se prefieren temperaturas más al-
tas porque éstas aceleran el curado del polímero o prepolí-
mero del uretano; sin embargo, la temperatura no debe ser
5 tan alta que descomponga el producto.

El curado, hasta un punto en que permita el des-
moldeo, necesita normalmente menos de tres minutos, preferi-
blemente menos de aproximadamente dos minutos y más preferi-
blemente debe tener lugar dentro de los 100 segundos aproxi-
10 madamente.

Al cabo de este tiempo se saca el producto mol-
deado. El producto está sustancialmente libre de burbujas
con todo el aire, que queda, disuelto en él. Debido a la im-
portancia que se dá al ciclo de un curado rápido se obtie-
nen fácilmente objetos moldeados, que tienen paredes delga-
das preferiblemente entre 2 y 5 milímetros de grueso, por
15 el presente procedimiento.

Se cree que las reacciones que tienen lugar en
el presente proceso de curado son idénticas a las que tie-
nen lugar cuando se emplea MDA sólo como agente de curado
20 en técnicas anteriores.

La preparación de poliuretanos en una fase para
empleo en esta invención, supone el mezclado y reacción si-
multáneos de uno o más polioles, uno o más poliisocianatos
y el complejo MDA-sal. Por conveniencia, se utiliza, prefe-
riblemente, el complejo en forma de una dispersión en un ve-
hículo líquido inerte, como se describe antes. Como las
reacciones que intervienen son bastante exotérmicas y rápi-
das, es conveniente hacer la mezcla a la temperatura más ba-
25 ja posible en un mezclador de paraça lenta y dirigir la mez-
30



1 cla resultante, a presión, directamente a los moldes. En al
gunos casos puede resultar conveniente utilizar un cataliza
dor que forme uretano tal como el dilaurato de dibutilesta
ño para contribuir al equilibrio de la velocidad de reac
5 ción de formación de uretano con la rapidísima reacción de
MDA e isocianato. Como ya se ha indicado el procedimiento
en una fase no proporciona la actividad limitada asociada al
procedimiento del prepolímero y por ello no es normalmente
el preferido.

10 Aplicaciones relacionadas.

La presente solicitud es una continuación divi
sional de la Pat. U.S. serie Nº 365.979, solicitada el 1 Ju
nio 1973 para Philip Conacher, Jr, titulada "Piezas de po
liuretanos elastómeros obtenidas por moldeo de inyección de
15 líquidos".

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la
presente invención y por ello no intentan en ningún modo ser
limitativos del campo de la misma. Las partes y porcentajes
se dan en peso a menos que se indique otra cosa.

20 Ejemplo 1

Se prepara un poliuretano terminado en isociana
to a partir de 0,4 moles de polipropilenglicol de peso mole
cular 2.000, 0,6 moles de dipropilenglicol y 1,73 moles de
toluen-2,4-diisocianato por medio de cualquier técnica nor
25 malizada de preparación de prepolímeros. El producto resul
tante tiene un contenido en -NCO de 5,2% en peso.

Al prepolímero mantenido a una temperatura de
70°C se añade, agitando al mismo tiempo, 95% de la cantidad
estequiométrica requerida para la reacción completa del com
30 plejo de cloruro sódico de metilen-dianilina (MDA_2NaCl) dis



1 persado en igual cantidad en peso de ftalato de dioctilo. En
el momento de la adición la dispersión complejo MDA/DOP es-
tá a la temperatura ambiente.

5 Después de un mezclado cuidadoso, se inyecta el ma-
terial (por medio de una bomba reumática con émbolo de doble
acción)⁸ a través de una tobera de adaptación con una válvu-
la manual en un molde mantenido a 177°C. La presión de in-
yección es de 21 kg/cm². Después de dos minutos de permanen-
cia en el molde, se saca un poliuretano termofijado y se cu-
10 ra en la estufa durante dos horas a 120°C.

Se observa que el artículo moldeado está libre de
inclusiones de aire.

15 La bomba utilizada es una bomba ARO, serie 300 Modelo
630-239, con una presión de fluido a presión neumática de 10:1.

Ejemplo 2

20 Se prepara un poliuretano terminado en isocianato a
partir de 4,8 moles de polipropilenglicol de peso molecular
2025, 1,415 moles de politetramitilenerglicol de peso mo-
lecular 980, 3,25 moles de dipropilenglicol, 6,196 moles de
glicerina y 3,034 moles de 2,4 di-isocianato de tolueno,
por medio de cualquier técnica normalizada de preparación de
prepolímeros. El producto resultante tiene un contenido en
-NCO de 6,33 por ciento en peso.

25 Al prepolímero mantenido a una temperatura de 70°C
se añade, mientras se agita, 95 % de la cantidad estequio-
métrica requerida para la reacción completa del complejo
de cloruro sódico de metilendianilina (MDA₂NaCl) disper-
sado en una cantidad igual en peso de ftalato de dioctilo.
30 En el momento de la adición, la dispersión complejo MDA/DOP
está a la temperatura ambiente. Después de un mezclado cui-



1 dadoso, se inyecta el material (por medio de una bomba neu-
mática de émbolo de doble acción, como la que se emplea en
el Ejemplo 1) a través de una tobera de adaptación con una
válvula operada a mano en un molde que se mantiene a 177°C.
5 La presión de inyección es de 42 kg/cm². Después de un tiem-
po de permanencia de dos minutos en el molde, se saca el po-
liuretano termofijado y se cura en la estufa durante dos
horas a 120°C.

10 Se observa que el artículo moldeado está libre
de aire incluido.

Ejemplo 3

15 Se prepara un poliuretano terminado en isociana-
to a partir de 1,0 mol de polipropilenglicol de peso molecu-
lar 2025, 0,67 moles de politetrametilen-eter-glicol que
tiene un peso molecular de 980, 0,84 moles de dipropilen-
glicol y 1,08 moles de glicerol y 6,44 moles de toluen 2,4-
diisocianato por medio de cualquier técnica normalizada de
preparación de prepolímeros. El producto resultante tiene
un contenido en -NCO de 6,0 por ciento en peso. Al prepolí-
20 mero mantenido a una temperatura de 70°C se añade, agitando
al mismo tiempo, 95 por ciento de la cantidad estequiométri-
ca requerida para una reacción completa del complejo de clo-
ruro sódico y de metilendianilina (MDA₃NaCl) disperso en
una cantidad igual en peso de ftalato de dioctilo. En el mo-
25 mento de la adición, la dispersión complejo de MDA/DOP está
a la temperatura ambiente.

30 Después de un mezclado cuidadoso, se inyecta el
material (por medio de la bomba neumática de émbolo de doble
acción utilizada en el Ejemplo 1) a través de una tobera
adaptable con una válvula manual en un molde mantenido a



1 177°C. La presión de inyección es de 42 kg/cm². Después de
dos minutos de permanencia en el molde, se saca el poliure
tano termofijado y se cura en estufa durante dos horas a
120°C.

5 Se observa que el artículo moldeado está libre
de inclusiones de aire.

En resumen, la Patente de Invención que se soli
cita, deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para el curado de prepolí-
mero o polímero de uretano que contiene aire ó CO₂ ocluido
que consiste esencialmente en la inyección, a presión, de
una dispersión fluida de dicho polímero o prepolímero y un
complejo en un molde cerrado precalentado sin desgasificado
15 previo del polímero o prepolímero, estando seleccionado dicho
complejo entre los complejos de 4,4'-metilendianilina y una
sal seleccionada del grupo que consiste en cloruro sódico,
bromuro sódico, yoduro sódico, nitrito sódico, cloruro de
litio, bromuro de litio, yoduro de litio, nitrito de litio y
20 cianuro sódico, siendo de tres moles a una mol la relación
de la citada dianilina a la citada sal en dicho complejo,
manteniéndose una presión sobre el mencionado molde sufi-
ciente para evitar sustancialmente cualquier entrada de ga
ses procedentes del escape de dicho polímero o prepolímero,
25 realizándose el curado del citado polímero o prepolímero por
calefacción a una temperatura de aproximadamente 100-195°C
durante un periodo máximo de tres minutos aproximadamente y
recuperación de un poliuretano sólido de dicho molde.

30 2. Un procedimiento, según la reivindicación 1,
donde dicha presión es entre 7-56 kg/cm².

76



31

1

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1 donde el mencionado curado tiene lugar en menos de dos minutos, aproximadamente.

5

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA EL CURADO DE PREPOLIMERO O POLIMERO DE URETANO.

10

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

Madrid, 31 de mayo de 1.974.

BERNARDO UNGRIA

P.D.

15

20

25

30