

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10	A1
12	FECHA DE PRESENTACION	485678	
		2.11.79	



ESPAÑA

jch

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO	957,226	2.11.78	ESTADOS UNIDOS	

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		C08K 5/18 // C08G 71/04			

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION UTIL PARA ENDURECER UN PREPOLIMERO DE POLIURETANO TERMINADO EN ISOCIANATO.

71 SOLICITANTE (S)

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, Delaware 19898 - ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)

Faul Philip Caruso.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.



1 rimentar un aumento indebido de la viscosidad durante el alma  
cenamiento. Existe la necesidad de una composición endurece-  
dora que forme con los prepolímeros mezclas con buena dura-  
ción en almacenamiento a la temperatura ambiente y ligeramen-  
5 te más alta y con capacidad de endurecer rápidamente a tempe-  
ratura elevada para formar productos de poliuretano bien en-  
durecidos.

La patente estadounidense 4.075.150 de Hoeschele se diri-  
ge al mismo problema. El inconveniente de esa invención, sin  
10 embargo, es la mala estabilidad hidrolítica de los poliureta-  
nos preparados por ese procedimiento.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un procedimiento para la pre-  
paración de una composición que es útil para endurecer un  
15 prepolímero de poliuretano, cuyo procedimiento consiste en:

(1) formar una mezcla de

un líquido orgánico esencialmente inerte, (A), con  
partículas (B), de un complejo de 3 moles de 4,4'-  
20 metilendianilina y 1 mol de una sal seleccionada en-  
tre el grupo formado por cloruro sódico, bromuro só-  
dico, yoduro sódico, cloruro de litio, bromuro de li-  
tío y yoduro de litio, teniendo estas partículas un  
diámetro medio inferior a 60 micras;

25 siendo la proporción en peso del líquido (A) en la mezcla  
alrededor de 20-90 % y la de partículas (B) alrededor de  
10-80 % y conteniendo dicha mezcla alrededor de 0,1 a  
5 % en peso de metilendianilina libre;

30 (2) agregar a dicha mezcla, con buena agitación, por lo me-  
nos 0,5 equivalentes de un isocianato orgánico por cada  
equivalente de la metilendianilina libre,

- 1 (3) continuando la agitación, permitir que el isocianato orgánico reaccione con dicha metilendianilina y  
5 (4) agregar por lo menos 0,5 % en peso de lecitina.

5 La invención también proporciona una composición útil para endurecer un prepolímero de poliuretano, que comprende un líquido orgánico sustancialmente inerte, (A), y, dispersadas en el componente (A), partículas (B) de un complejo de 4,4'-metilendianilina y una sal seleccionada entre el grupo formado por cloruro sódico, bromuro sódico, yoduro sódico, cloruro de litio, bromuro de litio y yoduro de litio; esta composición se obtiene agregando con buena agitación un isocianato orgánico a una dispersión de (B) en (A) que contiene alrededor de 0,1-5 % en peso de metilendianilina libre y dejando que el isocianato orgánico reaccione con la metilendianilina mientras se continúa agitando, siendo la cantidad añadida de isocianato orgánico por lo menos igual a 0,5 equivalentes por cada equivalente de metilendianilina libre originalmente presente en dicha mezcla y agregando después por lo menos 0,5 % en peso de lecitina.

15  
20 Esta invención también proporciona una composición termoendurecible útil para la preparación de productos de poliuretano endurecidos, que está constituida por:

- 25 (I) la composición endurecedora anterior y  
(II) un prepolímero terminado en isocianato, siendo la relación de componentes I y II tal que la composición termoendurecible contiene alrededor de 0,7-1,2 equivalentes de grupos amino por equivalente de grupos NCO.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

30 Las composiciones endurecedoras de esta invención contienen preferiblemente el líquido orgánico sustancialmente inerte

1 te (A) en una proporción aproximadamente igual a 25-60 %,  
calculada sobre el peso combinado de los componentes (A) y  
(B). Podemos referirnos a estas composiciones como composi-  
5 ciones de agente endurecedor o simplemente como agentes en-  
durecedores.

El componente (A) es "sustancialmente inerte" en el sen-  
tido de que no produce una disociación indeseable del compo-  
nente (B) y no experimenta reacciones indeseables con los  
10 grupos isocianato del prepolímero de poliuretano a las tempe-  
raturas utilizadas en la preparación y uso de la composición.

Preferiblemente, el componente (A) es un líquido fluido  
de alto punto de ebullición, fácilmente miscible con el pre-  
polímero de poliuretano a endurecer y suficientemente compa-  
tible con el poliuretano endurecido obtenido para que no se  
15 produzca prácticamente ningún tipo de exudación del líquido  
desde el producto. Habitualmente se prefiere utilizar un lí-  
quido con un punto de ebullición superior a 200°C. Muchos  
de los líquidos conocidos en el campo de los plásticos como  
plastificantes pueden ser utilizados como componente (A) de  
20 esta composición. Por ejemplo, pueden utilizarse muchos de  
los plastificantes citados en la siguiente publicación: *Modern  
Plastics Encyclopedia, 1975-1976, págs. 692-702, McGraw-Hill  
Publishers.* Son especialmente preferidos el ftalato de di(2-  
etilhexilo), el bis(2-etilhexanoato) de tetraetilenglicol,  
25 el fosfato de tri(isopropilfenilo) y las mezclas de los mis-  
mos. También son útiles otros líquidos seleccionados entre  
los siguientes tipos: (1) ésteres de ácidos policarboxílicos  
y alcoholes o fenoles monohídricos, (2) ésteres de polioles  
y ácidos monocarboxílicos, (3) poliésteres lineales de bajo  
30 peso molecular preparados a partir de dioles y ácidos dicar-

1 boxílicos y cadenas terminadas con ácidos monocarboxílicos  
o alcoholes monohídricos, (4) derivados aromáticos seleccionados entre bifenil-éter, terfenil-éter y difenil-éter y sus derivados halogenados, (5) parafinas cloradas que contienen  
5 alrededor de 35-65 % en peso de cloro y con un peso específico de 1,1-1,5 aproximadamente a 25°C, (6) triésteres del ácido fosfórico y (7) aceites hidrocarbonados aromáticos derivados del petróleo cuyo análisis molecular por el método del gel de arcilla de las normas ASTM D-2007 dá alrededor  
10 de 50-100 % en peso de hidrocarburos aromáticos, alrededor de 0-35 % en peso de hidrocarburos saturados y alrededor de 0-30 % en peso de compuestos polares, y mezclas de dos o más de estos tipos de líquidos.

15 Es sabido que los líquidos del tipo (1) anterior pueden ser preparados por esterificación de un ácido como ftálico, isoftálico, melítico, adípico, azelaico, sebácico, maleico o fumárico, con un alcohol como butílico, isobutílico, 2-etilhexílico, ciclohexílico o isodecílico o con un compuesto fenólico como o-cresol o fenol. Los líquidos del tipo (2)  
20 pueden ser preparados por esterificación de un poliol como glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaeritritol o dipropilenglicol con un ácido como acético, 2-etilhexanoico, caproico, pelargónico o benzoico. Los líquidos del tipo (3) son poliésteres de bajo peso molecular (por ejemplo inferior a 2000). Son ejemplos de los líquidos del tipo (6) el fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tri-n-butilo, fosfato de tri-(2-etilhexilo), fosfato de octildifenilo y fosfato de tri(isopropilfenilo).

30 La proporción preferida de partículas del componente (B) de un complejo de 4,4'-metilendianilina con una sal es alrede-

1 dor de 40-75 %, calculada sobre el peso combinado de los  
componentes (A) y (B). La porción salina del complejo es  
preferiblemente cloruro sódico. Las partículas del complejo  
5 tienen preferiblemente un diámetro medio inferior a 11 mi-  
cras. El diámetro medio de las partículas puede ser determi-  
nado mediante una fotomicrografía, de forma conocida.

Para preparar estas composiciones, se forma una mezcla  
del componente líquido (A) y las partículas del componente  
(B). La mezcla resultante, tal como se utiliza en esta inven-  
10 ción, contiene alrededor de 0,1-5 % y preferiblemente alrede-  
dor de 0,4-3 % de metilendianilina (MDA) libre, calculado  
sobre el peso de la mezcla. La concentración de MDA libre es  
en gran parte función de la pureza del complejo y del líqui-  
do inerte determinado utilizado para preparar la dispersión.  
15 Independientemente de la pureza del complejo y del líquido  
inerte elegido, se ha hallado que las mezclas resultantes  
siempre contienen algo de MDA libre.

Un método preferido de preparación de la mezcla de lí-  
quido inerte (A) y partículas de complejo (B) es el descrito  
20 por Kalil en la patente estadounidense 3.899.438. Este méto-  
do consiste en llevar a cabo la reacción de formación del  
complejo entre la 4,4'-metilendianilina y la sal en presen-  
cia de un líquido orgánico inerte del tipo antes descrito,  
más por lo menos 0,5 partes de agua por 100 partes de la sal,  
25 siendo la cantidad de agua presente suficiente para disolver  
a la totalidad de la sal hasta que la reacción de formación  
del complejo ha transcurrido hasta por lo menos el 50 % de  
su terminación. Para utilizarla en esta invención, se expul-  
sa el agua de la dispersión resultante. Puede utilizarse  
30 cualquier método adecuado conocido, por ejemplo someter la

1 dispersión a vacío a unos 60-70°C. Las dispersiones formadas  
por el método de Kalil contienen una pequeña cantidad de 2,-  
4'-MDA y 2,2'-MDA además de la 4,4'-MDA, en forma de diaminas  
libres, a no ser que se utilice como sustancia de partida la  
5 4,4'-MDA pura. Las 2,4'-MDA y 2,2'-MDA no pueden ser separa-  
das económicamente de la 4,4'-MDA y normalmente la MDA comer-  
cial contiene alrededor de 2-3 % de estas impurezas. La 2,4'-  
MDA y la 2,2'-MDA no pueden formar complejos y permanecen en  
solución en el líquido inerte junto con la 4,4'-MDA libre  
10 normalmente encontrada en las dispersiones del complejo.

La mezcla de componentes (A) y (B) también puede ser pre-  
parada por otros métodos conocidos por su utilidad para la  
formación de dispersiones de las partículas complejas en un  
líquido orgánico inerte. Por ejemplo, puede utilizarse el mé-  
15 todo descrito por Caruso y Verbanc en la patente estadounidense  
se 3.876.604, que consiste en formar partículas del complejo  
de MDA y una sal en una operación separada y después combi-  
nar dichas partículas con un líquido orgánico inerte adecua-  
do y agitar la combinación resultante hasta que se obtiene  
20 una dispersión uniforme de las partículas en el líquido, uti-  
lizando medios de cizallamiento o molienda suficientes para  
garantizar que las partículas de complejo tienen el pequeño  
diámetro deseado. En este procedimiento, la mayor parte de  
la 2,4'-MDA y de la 2,2'-MDA se separa cuando se prepara el  
25 complejo. La dispersión resultante todavía contiene 4,4'-MDA  
libre.

Preferiblemente la dispersión también contiene un agente  
tensoactivo soluble en aceites, en una proporción aproxima-  
damente igual al 0,1-5,0 % en peso, sobre el peso total de  
30 la composición. Los agentes tensoactivos preferidos son la

1       lecitina, los haluros de amonio cuaternario polioxipropila-  
do y los glicéridos fosfatados (v.g. "Emcol" D70-30C de la  
Witco Chemical Corp.). Estos agentes tensoactivos se emplean  
5       preferiblemente en una proporción del 0,5-2,0 % sobre el pe-  
so total de los componentes (A) y (B).

      La nueva composición de agente endurecedor se prepara  
agregando a dicha dispersión por lo menos 0,5 equivalentes,  
habitualmente 0,5-2,0 y preferiblemente alrededor de 0,5-1,0  
10       equivalentes, de un isocianato orgánico por cada equivalen-  
te de la MDA libre presente en la mezcla y dejando que el  
isocianato reaccione con la MDA. Durante la adición y la  
reacción del isocianato, es necesario agitar. Aunque el iso-  
cianato puede agregarse en forma pura, es preferible agre-  
15       garlo como solución en un líquido inerte del tipo descrito  
para el componente (A). Al parecer la adición del isociana-  
to en forma de solución permite mezclar uniformemente el iso-  
cianato con la dispersión de agente endurecedor. Durante es-  
ta operación, la temperatura debe mantenerse a 50°C o más  
20       baja.

      Después de la adición y la reacción del isocianato, es  
imprescindible agregar a la dispersión un agente tensoactivo  
soluble en aceite. En ausencia de este agente tensoactivo,  
25       el agente endurecedor, que es tixotrópico, solidifica for-  
mando una pasta sólida que no puede ser manejada. El agente  
tensoactivo agregado mantiene la dispersión modificada con  
isocianato en condiciones de utilización durante su almace-  
namiento. Es importante observar que la presencia de un agen-  
te tensoactivo antes de la adición del isocianato es inca-  
30       paz de evitar la formación de la pasta sólida. Se ha hallado  
que la lecitina dá resultados buenos y constantes en esta

1 aplicación. La cantidad de lecitina agregada en este momento  
independientemente de la cantidad presente antes de la adición  
del isocianato, debe ser 0,5 % en peso como mínimo. Generalmente  
5 la cantidad de lecitina utilizada está comprendida entre 0,5 y 2,0 %  
y preferiblemente entre 0,7 y 1,7 % en peso.

10 El isocianato orgánico empleado en la preparación de las  
composiciones de esta invención puede ser un monoisocianato  
o poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático. Son  
monoisocianatos representativos el isocianato de fenilo, isocianato  
de p-tolilo, isocianato de ciclohexilo e isocianato de butilo.  
15 Son poliisocianatos representativos el tolilen-2,4-diisocianato  
y sus mezclas con tolilen-2,6-diisocianato, 4,4'-metilen-bis(fenil-  
isocianato), 2,4,4'-triisocianato-difenil-éter, fenilen-1,4-diisocianato,  
4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato), 1,6-hexametilen-diisocianato  
y 1,4-ciclohexilen-diisocianato. Debido a su disponibilidad y al hecho  
de que son líquidos, el tolilen-2,4-diisocianato y sus mezclas  
20 comerciales con el tolilen-2,6-diisocianato son los preferidos.

25 Para preparar las composiciones termoendurecibles de esta  
invención, se mezclan la composición de agente endurecedor y un  
prepolímero terminado en isocianato en proporciones tales que la  
mezcla resultante contiene alrededor de 0,7-1,2, preferiblemente  
alrededor de 0,85-1,1, equivalentes de grupos amino por equivalente  
de grupos -NCO. Para ilustrar la relación ponderal de componentes  
que puede utilizarse en aplicaciones típicas, pueden mezclarse  
30 alrededor de 10-60 g de composición de agente endurecedor con  
100 g de prepolímero terminado en isocianato cuando se emplea una  
composición de

1 agente endurecedor con una relación ponderal 50:50 de líquido orgánico inerte a partículas de un complejo de 3 moles de MDA y un mol de cloruro sódico.

5 El prepolímero de esta composición termoendurecible es preferiblemente el producto de una reacción de un exceso molar de un isocianato orgánico con un polialquilen-éter-glicol o un poliésterglicol con un peso molecular de 300-300.000 aproximadamente y opcionalmente con un diol con un peso molecular inferior a 250. También pueden emplearse otros  
10 prepolímeros terminados en isocianato conocidos, como observará el experto en la química de los poliuretanos. Para preparar el prepolímero es preferible utilizar alrededor de 1,2-4,0 moles (y especialmente alrededor de 1,5-2,5 moles) del diisocianato por cada mol de glicol más diol empleado. Son  
15 ejemplos de diisocianatos orgánicos útiles los siguientes: 2,4- y 2,6-tolilen-diisocianatos, 4,4'-metilen-bis(fenilisocianato), 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato), hexametilendiisocianato y 1-isocianato-2-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. Parte del diisocianato (por ejemplo alrededor del 1-25 % en peso) puede ser sustituida por un triisocianato, por ejemplo 2,4,4'-triisocianato-difenil-éter. Son  
20 ejemplos de sustancias útiles con las que puede reaccionar el isocianato orgánico para formar el prepolímero los polialquilenglicoles (v.g. polietilen-éter-glicol, polipropilen-éter-glicol o politetrametilen-éter-glicol); los poliéteres preparados por copolimerización de un éter cíclico (v.g. óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno o tetrahidrofurano) con un poliol alifático (v.g. etilenglicol, 1,3-butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-propilenglicol o 1,3-propilenglicol); un poliésterglicol prepara-

25

30

1 do por polimerización de una lactona cíclica (v.g. ε-capro-  
lactona) en presencia de un diol o por polimerización por  
condensación de un ácido dicarboxílico (o su equivalente for-  
mador de éster) y un exceso molar de un poliol; o una mezcla  
5 de dos o más de estos materiales. Pueden encontrarse ejemplos  
de estos y otros materiales que pueden ser utilizados para  
preparar el prepolímero en la patente estadounidense número  
2.984.645 de Hoeschele, columnas 5 y 6 y en las referencias  
citadas por Caruso y Verbanc en la patente estadounidense  
10 3.876.604, columna, 6, líneas 46-48.

La composición también puede contener uno o más aditivos  
como los conocidos por su utilidad en las composiciones de  
prepolímeros de poliuretano endurecibles, por ejemplo agen-  
tes colorantes, cargas, disolventes, estabilizantes, agentes  
15 contra la deposición y agentes formadores de poros.

Las composiciones de agente endurecedor de esta invención  
pueden ser preparadas económicamente por un procedimiento sen-  
cillo y pueden ser mezcladas con los prepolímeros de poliure-  
tano para formar composiciones termoendurecibles con buena  
20 estabilidad en almacenamiento durante periodos de tiempo ra-  
zonables, a temperaturas no superiores a 50°C, sin presentar  
un aumento indebido de la viscosidad pero que endurecen rápi-  
damente formando productos de poliuretano endurecidos de gran  
calidad cuando se calientan (por ejemplo a unos 80-180°C).

25 Una ventaja importante de esta invención es que las composi-  
ciones endurecibles de este tipo conservan su baja viscosidad  
útil durante un periodo de tiempo prolongado independiente-  
mente de que la mezcla de componentes (A) y (B) utilizada  
para formar la composición de agente endurecedor se prepare  
30 por el procedimiento de la patente estadounidense 3.899.438

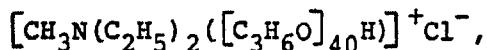
1 o por el de la patente estadounidense 3.876.604.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención; todas las cantidades son en peso salvo indicación en contrario. Todos los valores de la viscosidad Brookfield se obtienen utilizando un viscosímetro modelo RVT de los Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, Massachusetts.

EJEMPLO 1

Se prepara una dispersión de un complejo de 4,4'-metilendianilina/cloruro sódico mediante las siguientes operaciones:

10 (1) formar una mezcla de 225 g de ftalato de di(2-etilhexilo), 19,5 g de cloruro sódico, 64 g de agua, 1,48 g de lecitina y 7,52 g de un cloruro de amonio cuaternario polioxi-propilado que se cree que responde a la fórmula:



15 vendido con el nombre de "Emcol" CC 42 por la Witco Chemical Corp.; (2) mientras la mezcla resultante se agita en condiciones de cizallamiento entre moderadas y altas, agregar 198 g de 4,4'-metilendianilina en escamas; (3) continuar mezclando la composición durante una hora mientras se mantiene su temperatura a 58-60°C mediante regulación del cizallamiento con un transformador de voltaje variable y (4) separar el agua de la dispersión resultante de partículas de complejo en el líquido orgánico, por destilación en un matraz agitado a 60°C bajo una presión inferior a la atmosférica. 20 La composición resultante es una dispersión de agente endurecedor típica de la técnica anterior.

25 Las partículas de la dispersión obtenidas en la etapa (4) son partículas de un complejo de 3 moles de DMA con 1 mol de cloruro sódico. Se ha hallado que estas partículas tienen un diámetro medio inferior a 11 micras cuando se examinan en 30

1 la forma habitual mediante fotomicrografía. No hay necesidad de nuevas operaciones para reducir el tamaño de las partículas porque ya son suficientemente finas para la mayoría de las aplicaciones.

5 La dispersión obtenida en la etapa (4) contiene 2,25 % de MDA libre, según se determina separando las partículas de complejo de la fase líquida por centrifugación a gran velocidad (15.000 rpm) y después analizando el contenido de MDA en el líquido transparente por valoración potenciométrica con ácido 2,4-dinitrobencenosulfónico 0,1N en ácido acético.

10 Se prepara una composición endurecedora representativa de esta invención realizando las siguientes etapas adicionales: (5) agregar 2,3 partes de una mezcla 80/20 de 2,4-/2,6-tolileno-diisocianato, en forma de solución al 15 % en ftalato de di(2-etilhexilo), por cada 100 partes de la dispersión de la etapa (4), agitando a 26°C y manteniendo la agitación durante una hora y (6) agregar 1,0 partes de lecitina por cada 102,3 partes de la dispersión de la etapa (5) agitando a 26°C.

15 La dispersión obtenida en la etapa (6) contiene 6,1 % de nitrógeno amínico total y presenta una viscosidad Brookfield (50 rpm, husillo n° 5, a 25°C) de 4,2 Pa.s.

20 El uso de la composición endurecedora de esta invención en la preparación de un poliuretano endurecible es ilustrado en el Ejemplo 2 y comparado con el uso de la composición endurecedora de la etapa (4) que pertenece a la técnica anterior.

25 EJEMPLO 2

30 Se prepara un prepolímero haciendo reaccionar 1,68 moles

1047

1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

(292 g) de una mezcla 80:20 de 2,4-/2,6-tolileno-diisocianato con una mezcla de 0,57 moles (570 g) de politetrametilenoéter-glicol (PTMEG) con un peso molecular promedio en número de 1000 y 0,43 moles (903 g) de PTMEG con un peso molecular promedio en número de 2100, durante 3 horas a 80°C. El prepólímero resultante contiene 3,25 % de NCO y presenta una viscosidad Brookfield de 28 Pa.s a 30°C.

Se prepara una composición de poliuretano endurecible mezclando 681 g del prepólímero anterior con 123 g de la dispersión de agente endurecedor obtenida en la etapa (6) del Ejemplo 1. La mezcla de prepólímero y dispersión se mantiene a 40°C o menos durante el mezclado. La composición resultante, que es termoendurecible, tiene una viscosidad Brookfield de 6,6 Pa.s a 39°C (husillo n° 5, 2,5 rpm). La mezcla endurecible se enfría a 25°C y se mantiene durante 4 horas, al cabo de las cuales la viscosidad a 25°C es 39,2 Pa.s. Al cabo de 28 horas, la viscosidad aumenta muy ligeramente a 40,0 Pa.s. Se calienta a 175°C durante 5 minutos una muestra de la composición de poliuretano endurecible para formar un elastómero endurecido resiliente con una dureza Shore A de 82.

La estabilidad en almacenamiento a largo plazo de esta composición es excelente. Después de almacenar durante 243 días a unos 25°C, la composición tiene una viscosidad Brookfield de 17,8 Pa.s a 40°C (husillo n° 6, 50 rpm).

Con fines de control, se prepara una composición de poliuretano endurecible a partir de la dispersión de la técnica anterior de la etapa (4) en el Ejemplo 1. Se prepara a 40°C una mezcla de 120 g de la dispersión de la técnica anterior y 681 g del prepólímero de este ejemplo. La mezcla endurecible se enfría a 25°C y se mantiene a esa temperatura durante

1 4 horas, en cuyo momento su viscosidad Brookfield es 80,6 Pa.s  
(husillo n° 5, 2,5 rpm). Este valor es ligeramente superior  
al doble de la viscosidad observada para la composición en-  
durecible de esta invención. Esta viscosidad es suficientemen-  
5 te alta para complicar o impedir el uso de la mezcla en las  
operaciones ordinarias de colada y moldeo de caucho fluido.

EJEMPLO 3

10 Una composición que es útil para endurecer prepolímeros de  
poliuretano se prepara de la siguiente forma: (1) Se dispone  
una cierta cantidad de partículas de un complejo de 3 moles  
de MDA y 1 mol de cloruro sódico, preparado por un procedi-  
miento conocido (véanse las enseñanzas de Caruso & Verbanc  
15 en la patente estadounidense n° 3.876.604, columna 2, línea  
55 a columna 3, línea 35); (2) se muelen a bolas 50 partes de  
las partículas de complejo de la etapa (1) con 50 partes de  
ftalato de di(2-etilhexilo) y 1 parte de lecitina a 30°C, en  
una moladora de tipo intermitente (de la Union Process, Inc.,  
Akron, Ohio) provista de refrigeración por agua, durante 5  
20 horas; (3) se agregan 1,4 partes de una mezcla 80/20 de 2,4-/  
2,6-tolileno-diisocianato, sólo o en forma de solución al 15 %  
en ftalato de di(2-etilhexilo), por cada 100 partes de la  
dispersión de la etapa (2), agitando a 26°C durante una hora  
y (4) se agregan 1,0 partes de lecitina por cada 101,4 partes  
de la dispersión de la etapa (3), agitando a 26°C.

25 Las partículas de complejo de la composición resultante  
tienen un diámetro medio inferior a 20 micras. La composición  
intermedia obtenida en la etapa (2) contiene un 0,5 % de MDA  
libre y un 6,3 % de nitrógeno amínico. La composición endure-  
cible obtenida en la etapa (2) es representativa de la técni-  
30 ca anterior.

1           Se prepara una composición endurecible de poliuretano  
mezclando 681 g del prepolímero preparado en el Ejemplo 2  
con 123 g del agente endurecedor de este ejemplo. La mezcla  
de prepolímero y dispersión se mantiene a 40°C durante el  
5           mezclado y después se enfría a unos 25°C y se mantiene a es-  
ta temperatura durante 4 horas, en cuyo momento la viscosidad  
Brookfield es 31,2 Pa.s (husillo n° 5, 2,5 rpm).

10           Una muestra de la composición endurecible de poliureta-  
no se calienta a 175°C durante 5 minutos y forma un elastó-  
mero de poliuretano endurecido con una dureza Shore A de 85.

15           Cuando se mezclan a 40°C 120 g de la dispersión endure-  
cedora de la técnica anterior de la etapa (2) de este ejem-  
plo con 681 g del prepolímero del Ejemplo 2, se obtiene una  
composición endurecible de poliuretano que, al cabo de 4 ho-  
ras de almacenamiento a 25°C, tiene una viscosidad Brookfield  
de 80 Pa.s aproximadamente (husillo n° 5, 2,5 rpm).

#### EJEMPLO 4

20           Se prepara una composición endurecible de poliuretano  
mezclando 190 g de la dispersión de agente endurecedor de la  
etapa (6) del Ejemplo 1 con 550 g de un prepolímero de poli-  
uretano preparado por reacción de 348 partes de tolilen-2,4-  
diisocianato con 1000 partes de PTMEG, con un peso molecular  
promedio en número de 1000, durante 3 horas a 80°C. El prepo-  
25           límero se calienta a 40°C antes de mezclarlo con la disper-  
sión de agente endurecedor. Una vez que se ha preparado la  
composición endurecible de poliuretano, se enfría a 25°C y  
se mantiene a esta temperatura. Las viscosidades se determi-  
nan después de los periodos de almacenamiento indicados en la  
siguiente tabla.  
30

	<u>Tiempo después de mezclar</u>	<u>Viscosidad Brookfield a 25°C, Pa.s (husillo n°, rpm)</u>
1	1 hora	13,8 (5, 2,5)
	24 horas	14,4 (5, 2,5)
5	30 días	13,0 (5, 2,5)
	6 meses	11,3 (5, 20 )

Se ha observado que, incluso al cabo de 6 meses de almacenamiento, la composición endurecible de poliuretano es todavía suficientemente fluida para ser utilizada en aplicaciones de colada. Después del almacenamiento, la composición puede ser endurecida formando un elastómero tenaz con una dureza Shore D de 50 aproximadamente, calentándola a 130°C durante 60 minutos.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición útil para endurecer un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato, cuyo procedimiento consiste en:

(1) formar una mezcla de un líquido orgánico sustancialmente inerte (A) con partículas (B) de 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, cloruro de litio, bromuro de litio y yoduro de litio, teniendo dichas partículas un diámetro medio inferior a 60 micras; siendo la proporción en peso de líquido (A) en la mezcla alrededor de 20-90 % y la de las partículas (B) alrededor de 10-80 % y conteniendo dicha mezcla alrededor de 0,1-5 % en peso de metileno libre;

1 (2) agregar a dicha mezcla, con buena agitación, 0,5-2,0  
equivalentes de un isocianato orgánico por equivalente  
de la metilendianilina libre;

5 (3) mientras se prosigue la agitación, permitir que el iso-  
cianato orgánico reaccione con la metilendianilina y

(4) agregar por lo menos 0,5 % en peso de lecitina.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la  
proporción del líquido sustancialmente inerte es del 25-60 %  
calculada sobre el peso combinado de (A) y (B).

10 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el  
líquido inerte tiene un punto de ebullición superior a 200°C.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la  
proporción de metilendianilina libre, antes de la adición  
del isocianato, es de 0,4-3 % en peso.

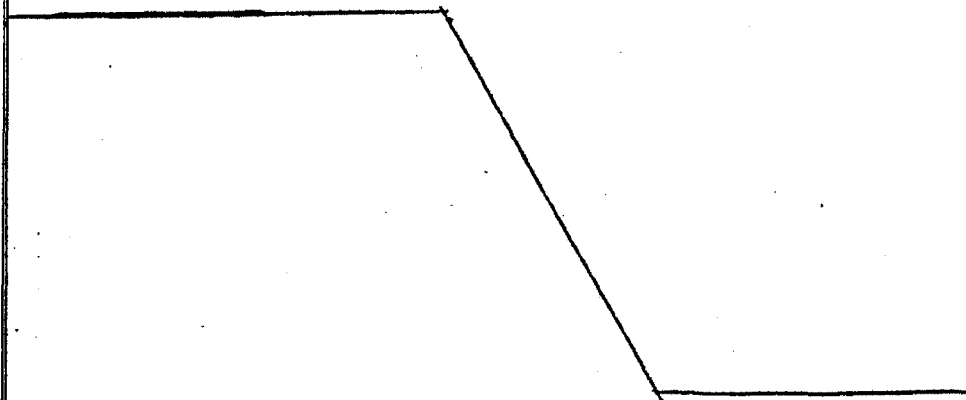
15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la  
proporción de lecitina agregada en la etapa (4) es de 0,5-  
2 % en peso.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

20 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION UTIL  
PARA ENDURECER UN PREPOLIMERO DE POLIURETANO TERMINADO EN -  
ISOCIANATO.

25

30

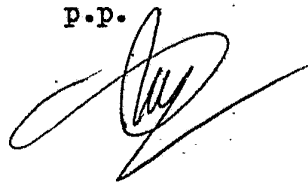


1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de veinte pá-  
ginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5                    Madrid 2 de Noviembre de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30