

F.C. 26-V-75

P. = 54.093
JDH/452



Int. Cl.: <u>CO8F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

473580

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de PETROLEUM CONVERTORS INCORPORATED

entidad liberiana

con domicilio en Utility House, Wesley Street, Bermudas

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO TERMOEN
DURECIBLE" (Clase Internacional CO8h)

9.4.73

413580

P.-54,093
JDH/452



5 El presente invento se refiere a polímeros ter-
moendurecibles de aceites de petróleo, a sistemas de dos
componentes adaptados para formar tales polímeros, y a
métodos para preparar dichos polímeros. Los polímeros
del presente invento están caracterizados por enlaces
10 carbamato repetidos conectados con enlaces carbamido re-
petidos, separados por enlaces aromáticos repetidos. La
reticulación y la ramificación se logran mediante los gru-
pos carbamato y carbamido para proporcionar un polímero
predominantemente hidrocarbonado altamente ramificado con
15 propiedades similares, pero no químicamente idénticas, a
las de un poliuretano altamente reticulado.

Los aceites de petróleo refinados, y en cier-
ta extensión los hidrocarburos de petróleo crudo, han
15 sido utilizados como agentes plastificantes o extenso-
res en muchos tipos de sistemas plásticos. Los aceites de
petróleo han sido utilizados también como plastificantes
con poli(cloruros de vinilo), resinas epoxídicas y poliu-
retanos.

20 En un aspecto, el presente invento crea un pro-
cedimiento para preparar un copolímero termoendurecible,
el cual procedimiento comprende hacer reaccionar conjun-
tamente

25 (a) un aceite de petróleo, en una cantidad de
40% a 80% en peso de los reaccionantes, o una mezcla de



aceites de petróleo, teniendo dicho aceite o dicha mezcla las siguientes características:

5 compuestos polares al menos 10% en peso
 compuestos aromáticos de 50 a 80% en peso
 compuestos saturados hasta 20% en peso

(b) un arilon-di-isocianato miscible con dicho aceite de petróleo y que tiene una funcionalidad mayor de 2 pero no mayor de 3;

10 (c) un donador de hidrógeno miscible con dicho aceite de petróleo, el cual donador de hidrógeno es o bien

(i) una amina terciaria que contiene al menos dos grupos -OH, -SH o -NH por molécula, o bien

15 (ii) una mezcla de una amina terciaria con un compuesto que contiene al menos dos grupos hidroxilo alifáticos por molécula, y

 estando presentes el diisocianato y el donador de hidrógeno en una cantidad combinada de 60% a 20% en peso de los reaccionantes, estando presente el diisocianato en una cantidad de 0,5 a 1,5 equivalentes por cada
20 equivalente de donador de hidrógeno.

 En otro aspecto, el presente invento crea un sistema de dos componentes adaptado para reaccionar con el fin de formar un copolímero termoendurecible, el cual
25 sistema comprende:

413580

11



a) un primer componente que comprende un aceite de petróleo y un arilen-diisocianato que tiene una funcionalidad mayor de 2 pero no mayor de 3, que es miscible con dicho aceite de petróleo, y

5 (b) un segundo componente que comprende un aceite de petróleo, un donador de hidrógeno miscible con dicho aceite de petróleo, en que

(i) el peso de aceite de petróleo en cada uno de los componentes (a) y (b) separadamente es de 5% a 10 75% del peso combinado de componentes (a) y (b);

(ii) el peso de aceite de petróleo en los componentes (a) y (b) combinados es de 40% a 80% del peso combinado de componentes (a) y (b);

(iii) el aceite de petróleo tiene las siguientes características

compuestos polares	al menos 10% en peso
compuestos aromáticos	de 50 a 80% en peso
compuestos saturados	hasta 20% en peso;

(iv) el donador de hidrógeno es o bien una amina terciaria que contiene al menos dos grupos -OH, -SH o -NH por molécula, o bien una mezcla de una amina terciaria con un compuesto que contiene al menos dos grupos hidroxilo alifáticos por molécula;

(v) el peso de diisocianato y donador de hidrógeno en los componentes (a) y (b) combinados es de 60%



a 20% del peso combinado de componentes (a) y (b);

(vi) el diisocianato está presente en una cantidad de 0,5 a 1,5 equivalente por equivalente de donador de hidrógeno.

5 En el sistema del presente invento, los aceites de petróleo no actúan como plastificantes ni como extendedores. Los diisocianatos reaccionan con donadores de hidrógeno para producir un polímero con la misma dureza según Barcol independientemente de que no haya nada de aceite presente o de que el aceite esté presente
10 en cantidades de 40%, 70% o incluso 80%, o en cualesquiera porcentajes situados entre éstos:

 En el sistema del presente invento no es necesario preparar en primer término un prepolímero líquido.
15 El aceite de petróleo, el diisocianato, el donador de hidrógeno, y preferiblemente un ácido orgánico que tiene un peso molecular de al menos 100 pueden ser mezclados conjuntamente a la temperatura ambiente. El curado puede efectuarse a cualquier temperatura conveniente de
20 de -36 hasta mayores de 38°C o a cualquier temperatura situada entre ellas. La temperatura ambiente tiene poco o ningún efecto sobre la velocidad de gelificación o de curado, dado que la reacción es exotérmica y dá como resultado un aumento de la temperatura.

25 Los polímeros del presente invento pueden con

413580

11



5 tener hasta 80% en peso de aceite de petróleo. Es deseable obtener polímeros que contengan dicha gran cantidad de aceite, debido a que los aceites representan una materia prima relativamente barata. La utilización de hidrocarburos no refinados presenta también beneficios económicos evidentes.

10 La cantidad total de aceite de petróleo en ambos componentes (a) y (b) combinados del sistema de dos componentes puede ser de desde 40, preferiblemente desde 60, hasta 80% en peso de los dos componentes. Preferiblemente, cada componentes contiene de modo aproximado la misma cantidad de aceite de petróleo. La cantidad total de diisocianato, donador de hidrógeno y del ácido orgánico, cuando está presente, en ambos componentes, puede ser desde 20 a 60, preferiblemente desde 20 a 40% en peso de los dos componentes. Para lograr una completa polimerización, deberán emplearse de 0,5 a 1,5 preferiblemente de 0,8 a 1,2, equivalentes de diisocianato por cada equivalente de donador de hidrógeno. El ácido orgánico es empleado en una cantidad de 0,10 a 0,25 equivalentes por cada equivalente de donador de hidrógeno.

20 El presente invento considera también los polímeros obtenidos mezclando los dos componentes del sistema de dos componentes. Desde luego se admite que los polímeros del presente invento pueden ser preparados



meramente mezclando entre si todos los ingredientes del sistema de dos componentes sin preparar dos componentes o envases separados.

5 Los polimeros termoendurecibles del presente invento comprenden unidades altamente ramificadas y altamente reticuladas de un aceite de petróleo, un arilen diisocianato, una amina terciaria que tiene al menos dos grupos -OH, -SH o -NH, o una amina terciaria y un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo reactivos, y pre-
10 feriblemente un ácido monofuncional orgánico que tiene un peso molecular de al menos 100.

Los aceites de petróleo apropiados para utilizarse en el sistema del presente invento incluyen aceites crudos tal como se reciben en la cabeza del pozo,
15 residuos de petróleo después de que han sido retiradas las fracciones más ligeras, o porciones de las fracciones más ligeras tal como aceite combustible para calderas o aceite Diesel nº 4. Estas fracciones más ligeras son particularmente útiles en la forma de mezclas con
20 fracciones más pesadas cuando es deseable reducir las viscosidades de las fracciones más pesadas.

Para comprender la naturaleza de la reacción implicada en el presente invento, y la naturaleza de los productos obtenidos, es necesario examinar los grupos
25 reactivos disponibles presentes en los hidrocarburos de

413580



5 petróleo crudo, tales como el aceite crudo. Se han efectuado extensos esfuerzos para caracterizar y clasificar los constituyentes del petróleo. La clasificación y la identificación de compuestos abajo presentadas son representativas de aceites crudos de todo el mundo.

A.- Saturados de cadena recta : Han sido identificadas parafinas normales hasta de $n-C_{33}$. Han sido separadas algunas parafinas que llegan hasta $n-C_{78}$.

B.- Saturados de cadena ramificada

10 C.- Saturados cíclicos: Las cicloparafinas (o naftenos) tienen, todas ellas, anillos de 5,6 o 7 átomos de carbono. Se han identificado ciclopenteno, ciclohexano, cicloheptano y muchos derivados alcohólicos de ciclo pentano y ciclohexano.

15 D. Hidrocarburos insaturados I: Esta clase contiene las olefinas. Las olefinas se encuentran principalmente en aceites de Pennsylvania, y siempre en concentraciones muy bajas.

20 E. Hidrocarburos insaturados II: Compuestos aromáticos de casi cualquier tipo conocido han sido encontrados en el petróleo. Se han aislado cada uno de los alcoholbencenos hasta los veintidos isómeros de alcoholbenceno C_{10} . El naftaleno y sus derivados 1-metílicos y 2-metílicos y varios derivados trimetílicos han sido 25 asimismo aislados.



El bifenilo y sus tres derivados metílicos han sido aislados, y se han identificado algunos de los isómeros tetrametilbifenílicos. Acenafteno, 1,2-difeniletano, fluoreno y varios derivados metílicos u otros tipos de compuestos diaromáticos están presentes en el petróleo.

Compuestos aromáticos superiores incluyen 1-, 2-, 3- y 9-metilfenantreno; 1-, 3-metil-1,2-ciclopenta(a)-fenantreno; pireno; 4-metilpireno; y dimetilpirenos. Sig temas de anillos aromáticos con hasta siete anillos han sido observados en el examen por espectrometría de masas de fracciones de aceite.

F. Compuestos sulfurados: Los compuestos sulfurados incluyen azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, y compuestos orgánicos de azufre, incluyendo tioles, sulfuros y tiofenos. Unos pocos compuestos heterocíclicos pueden contener una mezcla de compuestos sulfurados, nitrogenados y/o oxigenados.

G. Compuestos nitrogenados: Compuestos básicos y no básicos, incluyendo piridinas, quinoleínas, anilinas, piroles e indoles.

H. Compuestos oxigenados. Ácidos carboxílicos - ácidos grasos hasta ácido esteárico, de cadena ramificada, dicarboxílicos, ácidos nafténicos, fenoles, cetonas, dibenzofuranos, lactonas, ésteres y alcoholes.

413580



I. Metales traza.-

J. Resinas y asfaltenos. Dos porciones del aceite crudo todavía no han sido caracterizadas, a saber las resinas y los asfaltenos. Las resinas de petróleo son definidas usualmente por los medios que se utilizan para separarlas. El material amorfo, que es eluido desde un adsorbente por alcohol o alcohol/benceno, es denominado la fracción de resina. Estas resinas pueden contener heteromoléculas de nitrógeno, azufre y oxígeno. En general, tienen un peso molecular menor que el de los asfaltenos y relativamente más hidrógenos.

Los asfaltenos son materiales no volátiles insolubles en hidrocarburos ligeros. Posiblemente están presentes algunas estructuras piridílicas, fenólicas y trofénicas.

K. Diversos: Se han indicado multi-hetero átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno y porfirinas, así como también los metales asociados con estructuras de porfirina. Se ha sugerido que los asfaltenos consisten en islotes de anillos aromáticos condensados unidos entre sí con cadenas saturadas o con anillos saturados.

Los aceites de petróleo, tales como aceites crudos, pueden contener componentes ácidos tales como ácidos alifáticos, alifáticos cíclicos (nafténicos) y aromáticos. No todos los aceites crudos contienen áci-



dos nafténicos, conteniendo una serie de compuestos anil-
llos de ciclopentilo y/o de ciclohexilo y algunos áci-
dos hidroaromáticos. Pueden estar presentes en aceites
crudos unos pocos ácidos alifáticos inferiores, así como
5 ácidos grasos. La acidez total del aceite crudo varía
desde cantidades despreciables en algunos crudos parafí-
nicos hasta 2 a 3% en otros aceites. Los ácidos nafténi-
cos son ácidos carboxílicos típicos, similares práctica-
mente en todos los aspectos a los ácidos saturados de
10 puntos de ebullición similares, excepto en los efectos
generalmente ligeros de la estructura cíclica sobre sus
propiedades.

Los componentes ácidos incluyen no sólo los
ácidos carboxílicos, sino también los fenoles. Los fe-
15 noles aparecen en casi todos los aceites crudos. Además
del fenol propiamente dicho están presentes generalmen-
te los fenoles alcohilados superiores. Ácidos bicíclici-
cos, policíclicos y aromáticos pueden estar presentes
asimismo en aceites crudos.

20 Los ácidos de bajo peso molecular se forman
probablemente como resultado del craqueo de diversos áci-
dos de alto peso molecular inestables presentes en el
aceite crudo durante la destilación. Por esta razón, los
ácidos de peso molecular inferior tienden a estar presen-
25 tes en un porcentaje mayor en aceite Diesel que en acei

413580



te crudo.

La distribución de ácidos grasos, ácidos nafténicos y fenoles en los aceites de petróleo depende del origen del aceite crudo y del proceso de destilación, si éste se realiza. Los destilados directos son usualmente relativamente ricos en ácidos nafténicos y ácidos grasos y pobres en fenoles. Los ácidos nafténicos están ausentes en las gasolinas debido al margen elevado de puntos de ebullición de los ácidos nafténicos, pero están presentes generalmente en fracciones de puntos de ebullición elevados incluyendo querosenos y gas-óils.

El sodio presente en el aceite crudo está combinado probablemente en forma de una sal. Otros metales, tales como vanadio, titanio o cobalto pueden existir en forma de sales ácidas o en forma de constituyentes inorgánicos. La presencia de estos metales actúa como un acelerador para la formación de polímeros de aceites de petróleo. El cobre tendería a inhibir la polimerización. Las piridinas y quinoleínas, presentes como bases de petróleo, acelerarían la reacción de polimerización. Los aceites crudos pueden contener una cantidad tan baja como de 1% hasta aproximadamente 50% en peso de los compuestos nitrogenados crudos. Aproximadamente 25 a 50% de estos compuestos de nitrógeno son bases nitrogenadas tales como quinoleína y colidinas. El resto de 50 a 75% de los



compuestos nitrogenados son componentes nitrogenados no básicos de petróleo, de los cuales se sabe poco.

Es esencial que los aceites de petróleo utilizados de acuerdo con el presente invento sean compatibles, es decir miscibles, con los otros constituyentes del sistema. Así, si bien un aceite de petróleo particular puede no ser apropiado para utilizarse con un arilen-diisocianato particular, el mismo aceite de petróleo puede ser apropiado para utilizarse con otro arilen-diisocianato. Similarmente, un arilendiisocianato inmiscible con un aceite de petróleo particular puede ser perfectamente satisfactorio para utilizarse con un aceite diferente. Ciertos aceites de petróleo pueden ser incorporados en cantidades mucho mayores que otros. Los aceites crudos son el reaccionante preferido de aceite de petróleo, independientemente de que sean de naturaleza parafínica, nafténica, aromática, asfáltica o mezclas de diversas clases de aceites crudos, aunque los crudos parafínicos muy ligeros tienden a flotar sobre la parte superior de los otros ingredientes y presentan problemas para el mezclado.

Algunos aceites de petróleo tienen una composición química que permite que la cantidad total de polímero sea tan elevada como de 80% en peso de hidrocarburo de petróleo crudo, mientras que otros permiten ob-

413580



tener un polímero que contenga menos aceite de petróleo (a saber aproximadamente 40% en peso). Todos los aceites de petróleo utilizables pueden ser hechos muchísimo más reactivos mediante la adición de un ácido orgánico. Es decir, la utilización del ácido orgánico de los tipos y en las cantidades que abajo se identifican permite siempre la incorporación en la composición total de cantidades de un aceite de petróleo dado sustancialmente mayores que lo que permite la misma composición sin el ácido orgánico. Por ejemplo, un aceite de petróleo que puede ser utilizado en el presente invento en una cantidad total de aproximadamente 60% sólo podría ser incorporado en una cantidad total de aproximadamente 40% en una composición similar sin la adición de un ácido orgánico.

Los aceites de petróleo tienden a ser más compatibles (miscibles) con los donadores de hidrógeno y los diisocianatos si los aceites de petróleo tienen un número relativamente bajo de átomos de carbono nafténicos (12 a 20%) y de átomos de carbono parafínicos (por debajo de 35%). Los aceites de petróleo que contienen más de 20% de átomos de carbono nafténicos tienden a ser incompatibles con aminas terciarias. Cuanto más elevado es el grado de aromaticidad, tanto más compatibles tienden a ser los aceites de petróleo con los diisocianatos



o con las aminas terciarias. Los diisocianatos tienden a ser más compatibles con aceites de petróleo que contienen mayores cantidades de átomos de carbono parafínicos y nafténicos, que lo son las aminas terciarias. Correspondientemente, en muchos casos, un aceite de petróleo puede ser utilizado en el componente (a) y un aceite de petróleo diferente lo puede ser con el componente (b). Dichas combinaciones no tienen ningún efecto perjudicial sobre la polimerización ni sobre el polímero resultante.

Los aceites de petróleo con alto contenido de asfálticos son generalmente compatibles completamente en el componente (a) pero no en el componente (b). Unos pocos aceites de petróleo asfálticos seleccionados de todo el mundo tienen composiciones que poseen elevado contenido de compuestos polares tales como bases nitrogenadas, alcoholes, ácidos, aminas y mercaptanos. Tales aceites de petróleo son muy deseables en el sistema del presente invento, pero sólo pueden ser utilizados en el componente (a). Estos aceites de petróleo que contienen compuestos muy polares tienen generalmente una viscosidad muy elevada. En muchos casos, es por lo tanto deseable mezclar estos aceites de petróleo con aceites de petróleo de menor viscosidad para hacer más fácil la manipulación de todo el sistema.

413580

11



El algunos casos, aceites de petróleo que tie
nen muy alta concentración de los componentes reactivos
dan como resultado un sistema que se polimeriza con de-
masiada rapidez para ciertas aplicaciones. Dichos acei-
tes de petróleo pueden ser mezclados con otros aceites
de petróleo que sean menos reactivos.

Las composiciones químicas aproximadas de acei
tes de petróleo típicos que se pueden utilizar, respec-
tivamente, en cantidades de aproximadamente 40%, 60% y
80% en peso del polímero total están mostradas en la
Tabla I. Las porciones componentes de los aceites de pe
tróleo indicados en la Tabla I son identificadas con re
ferencia a la clasificación y a la identificación de los
párrafos arriba indicados.

15

20

25

3-4-73

413580



TABLA I

	<u>Aceite 1</u>	<u>Aceite 2</u>	<u>Aceite 3</u>
	(aproximada mente 40% en peso en el polímero)	(aproximada mente 60% en peso en el polímero)	(aproximada mente 80% en peso en el polímero)
Análisis molecular (Método de gel de Clay)	por cien en peso	por cien en peso	por cien en peso
Asfaltenos ¹	0-3	0-3	0-3
Compuestos polares ²	10-15	15-25	25-40
Compuestos aromáticos ³	65-80	60-70	50-65
Compuestos saturados ⁴	10-20	6-15	3-12

¹Párrafo J;

²Párrafos F, G y H;

³Párrafo E;

⁴Párrafos A, B y C.

El material de aceite de petróleo útil en el presente invento contiene por lo tanto al menos 10, preferiblemente al menos 15 y de modo más preferible al menos 25% en peso de compuestos polares, y menos de 20, preferiblemente menos de 15, y del modo más preferible menos de 12% en peso de compuestos saturados. Asimismo, los hidrocarburos de petróleo crudo contienen de 50 a 80% en peso, preferiblemente de 50 a 70% en peso de compuestos aromáticos.

413580



Los arilendiisocianatos que pueden ser utilizados en el presente invento son diisocianatos aromáticos que pueden ser definidos por la fórmula general $X(NCO)_2$ en que X es (1) un núcleo aromático bivalente tal como, por ejemplo, fenileno, naftileno, pirenileno, dinaftileno, antrileno, fluorenileno; o (2) un grupo bivalente que consiste en dos núcleos aromáticos, tales como los definidos en (1), unidos entre sí por un grupo de puente tal como un grupo alcoholeno inferior. Muchos diisocianatos aromáticos, cuando se preparan a escala comercial exhiben una funcionalidad mayor que la esperada tomando como base sus fórmulas teóricas. Los diisocianatos aromáticos empleados en la composición de este invento deben tener una funcionalidad mayor de 2 pero no mayor de 3, a pesar del hecho de que su funcionalidad teórica es sólo de 2. Los arilendiisocianatos preferidos del presente invento tienen una funcionalidad de desde 2,2 a 2,5. Los núcleos aromáticos en los arilendiisocianatos utilizados en el presente invento pueden estar no sustituidos o pueden contener sustituyentes que no sean reactivos con grupos isocianato, tales como, por ejemplo, grupos hidrocarbonados, alcoxi, halógeno, ciano, nitro, sulfonilo, carbonilo, etc. Arilendiisocianatos específicos que son apropiados para utilizarse con el presente invento incluyen los

413580



siguientes:

- 3,3'-bifenil-diisocianato;
- 4,4'-bifenil-diisocianato;
- 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 5 2,6'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 2-nitro-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 3,3'-dicloro-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 3-cloro-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 10 3,3'-dietil-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 3,3'-difenil-4,4'-bifenil-diisocianato;
- 3-fenil-4,4'-bifenil-diisocianato;
- ter-fenil-4,4'-diisocianato;
- 4,4'-difenilmetan-diisocianato;
- 15 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetan-diisocianato;
- 2,2'-dimetil-4,4'-difenilmetan-diisocianato;
- 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-difenilmetan-diisocianato;
- 3,3'-diciclohexil-4,4'-difenilmetan-diisocianato;
- 20 difeniléter-4,4'-diisocianato;
- difenil-éter-2,4'-diisocianato;
- difenil-sulfona-4,4'-diisocianato; y
- difenil-sulfona-2,2'-diisocianato.

25 Los diisocianatos pueden ser utilizados sólo
o en combinación entre ellos. El diisocianato preferi-

413580



do es 4,4'-difenilmetan-diisocianato.

El donador de hidrógeno o agente de curado preferido es N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-etil endiamina. Este compuesto está asequible comercialmente bajo la marca registrada Quadrol. Cualquier amina terciaria compatible que contenga tanto un nitrógeno terciario como al menos dos grupo -OH, -SH ó -NH puede ser utilizada como donador de hidrógeno. Aminas terciarias que contienen un enlace de nitrógeno a nitrógeno son preferidas y cuanto más grupos hidroxilo haya en el compuesto tanto mejor. Aminas terciarias que contienen grupos hidroxilo apropiadas incluyen Amine 220 (2-(8-heptadecenil)-2-imidazolino-1-etanol, asequible de la Union Carbide Co.), triisopropanolamina, trietanolamina, N-(2-hidroxietil)-piperazina, piperazinas propoxiladas y dietilenglicol-bispropilamina.

Otras aminas terciarias apropiadas que contienen al menos dos grupos hidroxilo incluyen las aminas terciarias alicíclicas tales como N,N-bis(2-hidroxipropil)-piperazina.

Pueden utilizarse muchas otras aminas terciarias que no contengan grupos hidroxilo, si éstas se emplean en combinación con un compuesto que contenga dos o más grupos hidroxilo alifáticos. Cuanto mayor sea la funcionalidad (es decir cuanto más grupos hidroxilo es-



tén presentes), tanto mayor será la reactividad del sistema. Aminas terciarias apropiadas que no contienen ningún grupo hidroxilo incluyen trietilendiamina, N-etil-morfolina, N-metil-morfolina, tributilamina y hexametilentetramina.

5 Polioles apropiados útiles en unión con la amina terciaria incluyen etilénglicol, dietilénglicol, trietilénglicol, propilénglicol, dipropilénglicol, hexilenglicol, 1,3-propandiol, 1,3-hexandiol, 1,5-pentadiol, 1,2,6-hexandiol, polioles de sacarosa, polioles 10 de glicerina y combinaciones de polioles.

Otros tipos de donadores de hidrógeno diferentes de los polioles pueden ser empleados también en unión con la amina terciaria en el sistema. Dichos donadores 15 de hidrógeno incluyen aceites de ricino, poliésteres y poliéteres. En todos los casos, al menos un tercio del peso equivalente de donadores de hidrógeno añadidos al segundo componente debe ser de aminas terciarias. Cuando la molécula de amina terciaria no tiene ningún 20 grupo hidroxilo, al menos un tercio del donador de hidrógeno deberá ser de un poliol u otro compuesto que contenga al menos dos grupos hidroxilo por molécula.

Hasta aproximadamente 50% de los equivalentes de la amina terciaria pueden ser reemplazados por productos del tipo de amida apropiados para utilizarse en 25

413580



la polimerización del sistema. Entre estos compuestos del tipo de amida apropiados se encuentran monometil-urea y dimetilol-ureas, que contienen los grupos amido terciarios altamente reactivos junto con lugares hidroxílicos reactivos.

5 Donadores de hidrógeno con dos grupos hidroxilo activos tienden a proporcionar un producto final elastómero más flexible, mientras que donadores de hidrógeno con más grupos hidroxilo presentes dan como resultado productos finales más duros y más rígidos. Polioles con pesos moleculares más elevados dan como resultado productos finales elastómeros más flexibles, mientras que polioles de menor peso molecular dan como resultado productos finales más duros y más rígidos.

10 Se ha encontrado que ácidos orgánicos que tienen un peso molecular mayor de 100, que sean miscibles con los aceites empleados, son apropiados en cantidades de 0,1 a 0,25 equivalentes por cada equivalente de donador de hidrógeno. Parece ser que el ácido nafténico es el ácido orgánico más eficaz y más comercialmente factible, pero asimismo son apropiados una amplia variedad de otros ácidos orgánicos. Los ácidos que han probado ser eficaces incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos insaturados, ácidos aromáticos y otros ácidos inorgánicos diversos. Ácidos car-



boxílicos alifáticos apropiados incluyen los ácidos ca
proico, caprílico, pelargónico, cáprico, láurico, pal-
mítico, esteárico, araquídico, behénico, melísico, y
tánico. A causa del efecto despreciable de la ramifica
5 ción u otro tipo de isomerización sobre la reactividad
de dichos ácidos carboxílicos, es eficaz en el sistema
del presente invento cualquier ácido carboxílico alifá-
tico desde C_6 hasta C_{22} o de cadena más larga. También
han probado ser satisfactorias mezclas de dichos áci-
10 dos, que frecuentemente manifiestan ser un manantial
barato. En particular, los ácidos de aceite de tall
dan buenos resultados. Además son bastante eficaces
ácidos dímeros y trímeros, tales como ácidos dicarbo-
xílicos desde C_{32} hasta C_{54} .

15 Acidos carboxílicos insaturados típicos apro-
piados para la utilización incluyen los ácidos sórbico,
undecilénico, oleico, ricinoleico, erúxico, etc. Las
reacciones de los ácidos insaturados son análogas a los
de ácidos saturados, son eficaces ácidos monoinsatura-
20 dos o poliinsaturados de cadena recta o ramificada de
 C_6 hasta C_{22} o incluso de cadena más larga.

El ácido cresílico y el fenol son bastante
eficaces, igual que lo son son análogos superiores ta-
les como el naftol. Los ácidos benzoicos, cítrico y
25 mandélico presentan problemas de compatibilidad, pero

413580



5 pueden ser utilizados con aceites con los que sean miscibles. Los ácidos aromáticos tales como el ácido naftoico tienden a ser más compatibles con aceites crudos y dan buenos resultados en el sistema. Otros ácidos apropiados incluyen los ácidos.

	tiodipropiónico	elaidico
	mercaptopropiónico	hipogaeico
	abiético	tetrahidrobenzoico
10	itacónico	tridecílico
	sórbico	margárico
	crotónico	nonadecílico
	cinámico	lignocérico
	heptanoico	hiénico
15	astrópico	cerótico
	hidnocárpico	dimetilacrílico
	chaulmoógrico	etilcrotónico
	gincárdico	brassídico
	vinilacrílico	eleosteárico
20	fenilacético	hidratrópico
	hidrocinámico	fenilbenzoico
	trifenilacético	

25

3-4-73



Acidos orgánicos que tienen un peso molecular por debajo de 100 tales como ácido fórmico, acético, propiónico y butírico no son apropiados para utilizarse en el presente invento, ni tampoco lo son el ácido acrílico ni los ácidos dicarboxílicos ni el ácido azelaico.

Unos pocos de los ácidos arriba citados, tales como los ácidos caproico, caprílico, ericético o similares sólo pueden ser disueltos en el compuesto (b) con la ayuda del calor. Sin embargo, una vez incorporados en el aceite de petróleo permanecen en disolución y dan muy buenos resultados.

El aceite de petróleo y el diisocianato del componente (a) y el donador de hidrógeno, el aceite de petróleo y los ácidos del componente (b) pueden ser mezclados entre sí a la temperatura ambiente, y envasados. Pueden tener lugar algunas ligeras reacciones en uno o en ambos de los envases de primer componente y de segundo componentes. Sin embargo, la reacción principal no tiene lugar hasta que los componentes (a) y (b) sean mezclados íntimamente entre sí. Los tiempos de gelificación pueden ser tan cortos como de un segundo, teniendo lugar 80% de polimerización en menos de veinte minutos y 100% de reacción en el espacio de una hora. Los tiempos de gelificación pueden asimismo ser

413580



tan lentos como de una hora, teniendo lugar 80% de la polimerización en el espacio de 4 horas y 100% de reacción en el espacio de 24 horas. Las reacciones se desarrollarán a temperaturas desde -35°C hasta mayores de 38°C . Los polímeros altamente reticulados del presente invento pueden ser formados mezclando todos los ingredientes con producción de una mezcla reactiva. Se ha encontrado, no obstante, que muchos aceites de petróleo reaccionan con mayor rapidez si las dos mezclas de componentes individuales son formuladas en primer término como arriba se ha indicado.

Quando el diisocianato, el donador de hidrógeno, el aceite y el ácido orgánico son mezclados tiene lugar una reacción exotérmica. El desprendimiento de calor de la reacción activa algunos lugares en los constituyentes del aceite que ordinariamente no son reactivos a la temperatura ambiente. La temperatura de desprendimiento de calor puede muy bien llegar a 121°C incluso en secciones relativamente delgadas y puede ser hasta de 232°C en secciones de 50 a 75 mm de espesor.

Claramente, la plétora de productos y reacciones asociadas con un producto natural complejo tal como el petróleo impide la caracterización de todas las reacciones importantes que son posibles con un



diisocianato. No obstante, las reacciones que son las más probables incluyen la reacción de diisocianato (1) con agua para formar urea y CO_2 ; (2) con grupos hidroxilo para formar uretanos; (3) con aminas para formar ureas disustituídas; (4) con uretanos para formar alofanatos; (5) con ureas disustituídas para formar biuret sustituido; y (6) con grupos carboxilo para formar amidas. Otros grupos presentes en aceites de petróleo los cuales, si están presentes, reaccionarán con diisocianatos incluyen grupos mercaptano, amino, amino sustituido, carbonamido, sulfonamido sustituido, sulfonamido, tioimido y ácidos sulfónicos.

Reacciones de reticulación pueden tener lugar entre los diisocianatos y todos los lugares con hidrógeno activo (incluyendo todos los lugares con hidrógeno activo en el donador de hidrógeno y en el aceite de petróleo). Si lo permiten las condiciones estequiométricas, todos los lugares activos del aceite de petróleo reaccionan, y según se desarrolla el desprendimiento de calor de la reacción son activados más lugares. Lugares reactivos adicionales en el aceite de petróleo son activados mediante alcohilación, formación de sal de amina terciaria, reaccionando ácidos grasos o un ácido nafténico o uno de tales ácidos con los grupos amino terciario, y formación de amida a partir de

413580



la reacción entre ácido y amina. El aceite Diesel, que tiene un alto porcentaje de anillos nafténicos, se pres-
taría por sí mismo a la alcoholación. Después de que han reaccionado todos los lugares químicamente activos
5 fácilmente asequibles (fenoles, carboxilos, mercaptanos, etc.) en el aceite de petróleo, la reacción química pre-
dominante que tiene lugar es la alcoholación, iniciada presumiblemente por ataque de radicales libres.

Se produce muy poca o ninguna plastifica-
10 ción del polímero mediante la utilización de hasta 80%, en peso del polímero total, de aceites de petróleo. Por encima de 80%, hay un ligero grado de plastificación del polímero, tal como se indica por la pérdida de du-
reza. Cualesquiera compuestos químicos del aceite de
15 petróleo que no puedan ser hechos reaccionar directamente o no pueden ser hechos reaccionar de ningún mo-
do, están presumiblemente microencapsulados en el polí-
mero ya que después de una polimerización sustancial-
mente completa no se encuentran residuos de aceite so-
20 bre la superficie del polímero o dentro de él. Asimismo, el reaccionante de aceite de petróleo tampoco puede ser extraído del polímero con un disolvente o con agua hirviendo.

Los polímeros obtenidos de acuerdo con el
25 presente invento pueden ser sólidos rígidos muy duros,



o pueden ser espumados a cualquier densidad deseada desde menos de $0,032 \text{ g/cm}^3$ hasta la del sólido. Las espumas pueden ser preparadas mediante la adición de agentes tensioactivos o agentes de expansión o similares utilizando técnicas conocidas en el ramo. Los polímeros del presente invento pueden ser convertidos también en sólidos flexibles blandos o en espumas mediante la adición, al segundo componente, de algunos aductos de polioliol de alto peso molecular con ácidos ricinoleicos (aceites de ricino).

Los polímeros del presente invento tienen una estructura de carbamato con una intensa banda de absorción de infrarrojos a 1470 cm^{-1} , de hidrocarburo. Los polímeros tienen excelentes propiedades, en algunos casos superando a las propiedades mecánicas y de otro tipo de polímeros convencionales tales como polímeros de uretano y epoxídicos. Por ejemplo el presente polímero, en la forma de sólidos o en la de espumas, es más impermeable al agua que los polímeros convencionales a base de epóxidos o poliuretanos.

La estructura altamente aromática del presente polímero proporciona excelentes propiedades para altas temperaturas. Las temperaturas de deformación por calor (según la norma ASTM D-648) pueden ser tan altas como de 205°C para un sólido rígido, cuando

413580



se utilizan aceites con elevado porcentaje de aromáticos.

5 El hecho de que el producto polímero está altamente ramificado y altamente polimerizado es mostrado mediante espectroscopia de infrarrojos, termógrafos, ensayos de extracción con disolvente y ensayos térmicos. Se han conducido ciclos de calor/pérdida de peso hasta 232°C sin pérdidas de peso conmensurables. Además, las muestras han sido puestas en ebullición en agua durante 10 7 días sin pérdida de peso sustancial, o han sido sometidas a extracción con aceite. La dureza de acuerdo con Barcol aumenta según aumenta la cantidad de diisocianato. Esto indica además que no sólo están implicados todos los grupos reactivos de los hidrocarburos de petróleo 15 crudos, sino que también otras porciones de la matriz hidrocarbonada entran activamente en reacciones de alcoholación.

Las resistencias a la compresión y las resistencias a la tracción se comparan muy ventajosamente 20 con las de los sistemas de polímeros epoxídicos y de poliuretano convencionales. Las resistencias al impacto y las resistencias a la flexión sobrepasan a la mayor parte de las de los polímeros epoxídicos y de poliuretano convencionales. Las propiedades eléctricas son 25 muy buenas; se han obtenido rigideces dieléctricas de



hasta 22.000 voltios/mm. Los polímeros terminados son también notablemente resistentes a bases, ácidos, sales e hidrocarburos halogenados. Además, el polímero vuelve enteramente al estado normal después de una extensa exposición al calor.

5

Para lograr efectos especiales, pueden ser incorporados en el polímero diferentes ingredientes de tipos diversos. A causa de la extremada reactividad de los diisocianatos, tales ingredientes deberán ser

10 añadidos al segundo componente. Por ejemplo, pueden ser deseables catalizadores para acelerar la reacción en algunos casos y para provocar temperaturas más elevadas de desprendimiento de calor. Catalizadores apropiados incluyen jabones organometálicos, tales como dilaurato

15 de dibutilestano, octoato estannoso, o los jabones de cobalto, estaño, aluminio, titanio y zirconio. Los jabones de sodio y vanadio también trabajan satisfactoriamente para aumentar las temperaturas de desprendimiento de calor. Estos catalizadores pueden estar presentes en

20 cantidades secundarias de desde 0,01 a 0,5% en peso del peso total de los dos componentes. En algunos casos, pueden utilizarse diaminas o poliaminas alifáticas o aromáticas con alta funcionalidad, o poliamidas grasas, con el fin de acelerar la reacción, y pueden ser añadi-

25 das en cantidades secundarias, por ejemplo de desde 0,05

413580



a 0,15% en peso del peso total de los dos componentes. Las sales de amonio cuaternario acrecientan la reactividad y los átomos de nitrógeno heterocíclicos aceleran las reacciones. Estos últimos compuestos están presentes algunas veces inherentemente en aceites crudos.

Las espumas pueden ser producidas por la adición de agentes tensioactivos tanto de tipos silicónicos como no silicónicos. Los agentes de expansión incluyen fluorocarbonos, tales como Freon y muchos de los disolventes clorados, tales como cloruro de metileno. El agua puede ser utilizada en cantidades estequiométricas para producir dióxido de carbono como un agente de expansión en muchas formulaciones. Puede ser deseable utilizar tanto agua como un fluorocarbono como agentes de expansión en formulaciones particulares: la utilización de agua produce grupos de urea adicionales en el polímero final, proporcionando lugares adicionales para ramificación del polímero.

Pueden añadirse también otros agentes modificadores, tales como agentes para ultravioletas, materiales de carga y pigmentos. Por ejemplo los polímeros del presente invento pueden ser pigmentados con pigmentos convencionales a cualquier color excepto el blanco puro. Se conocen en la técnica numerosos agentes apropiados de control de propiedades, materiales de car



ga, etc. Una discusión detallada de aditivos que podrían emplearse con los polímeros del presente invento se encuentra en: Doyle, El Desarrollo y Utilización de Productos de Poliuretano (The Development and Use of Polyurethane Products), McGraw Hill Book Co. (1971), páginas 63 y siguientes. Todos los polímeros sólidos y en forma de espuma del presente invento pueden ser hechos autoextinguibles según las normas ASTM mediante la utilización de aditivos tanto reactivos como no reactivos, de una manera conocida. El retardo de la combustión puede lograrse mediante la utilización de polioles basados en fósforo y en bromo como parte del donador de hidrógeno. Aditivos no reactivos que contienen cloro, bromo o trióxido de antimonio pueden añadirse asimismo para lograr propiedades adicionales de retardo de la combustión.

El presente invento es ilustrado adicionalmente por los siguientes ejemplos; los ejemplos se presentan con fines de ilustración solamente y no se pretende que sean limitativos.

EJEMPLOS I a XII

Se prepararon un número de formulaciones diferentes mezclando los ingredientes de cada componente a la temperatura ambiente. Estas formulaciones están

413580



resumidas en la Tabla II. Todos los ingredientes son mostrados como partes en peso a menos que se indiquen otra cosa. En cada caso, el componente (a) fue preparado mezclando las partes en peso indicadas de 4,4'-difenilmetan-diisocianato con las partes en peso indicadas de un aceite crudo. El componente (b) fue preparado mezclando las partes en peso indicadas de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxiopropil)-etilendiamina, ácido nafténico, aceite crudo y un poliol de sacarosa (Dow Chemical Co. RS-450, un compuesto de óxido de propileno/sacarosa). Se añadieron otros ingredientes, según se indica.

El aceite crudo de ambos componentes era Mobile Black Torrance, un aceite crudo que contenía aproximadamente 3% de asfaltenos, aproximadamente 15% de compuestos polares, aproximadamente 70% de compuestos aromáticos y aproximadamente 12% de compuestos saturados.

En cada ejemplo, los dos componentes fueron mezclados a fondo a la temperatura ambiente para obtener polímeros. La formulación del Ejemplo I dió como resultado un polímero elástico que contenía 66% en peso de aceite crudo, mientras que la formulación del Ejemplo II dió como resultado un polímero rígido que contenía 66% en peso de agente. Las formulaciones de los Ejemplos III, IV y V dieron como resultado, cada



una de ellas, espumas que contenían 51% en peso de acei-
te. Las densidades de las espumas de los Ejemplos III,
IV y V fueron, respectivamente, de 0,032, 0,096 y 0,24
gramos por centímetro cúbico. La formulación del Ejem-
5 plo VI dió como resultado una espuma retardadora de la
combustión que contenía 46% en peso de aceite y tenía
una densidad de 0,032 g/cm³. La formulación del Ejemplo
VII dió como resultado una espuma expandida por agua
que tenía una densidad de 0,032 g/cm³ y contenía 50% en
10 peso de aceite crudo. La formulación del Ejemplo VIII
dió como resultado una espuma de celdas abiertas y blan-
da que tenía una densidad de 0,096 g/cm³. El polímero
contenía 58% en peso de aceite crudo. La formulación
del Ejemplo IX es una espuma rígida que tiene un conte-
15 nido de aceite crudo de 40,8% de aceite, mientras que
la del Ejemplo X es un sólido rígido no espumado que
tiene un contenido de aceite de 41,2%. La formulación
del Ejemplo XI es un polímero elastómero que tiene un
contenido de aceite de 40,4%.

20 En cada uno de los Ejemplos, el difenil-
diisocianato utilizado tenía una funcionalidad de 2,25
a 2,35.

25

3-4-73

413580

413580



TABLA II

Ingrediente	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Componente (a)												
5	4,4'-difenilmetan-diisocianato	42,24	23,12	23,12	23,12	23,12	23,12	23,12	10,56	10,56	10,56	6,60
	Aceite crudo	105	69	30,94	26,40	32,7	15,6	64,69	8,0	7,0	16,0	9,0
Componente (b)												
10	N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxi propil)-etilendiamina	5,84	10,95	5,84	5,84	2,19	5,84	1,46	2,92	2,82	1,46	1,46
	Acido nafténico	7,6	4,56	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	8,0	7,0	6,0	5,07
	Aceite crudo	90	79	24,64	25	19	23,5		6,60	6,60		
	Poliol de sacarosa	9,92	16,12	9,92	9,92	9,92	7,44				20,40	6,80
	Dilaurato de dibutilestaño	0,3	0,2	0,04	0,04	0,04	0,04	0,50	0,02			0,02
	Aceite de ricino	34,0						6,40				
15	Catalizador Amine A-1 ¹			0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,05			0,05
	Silicon L-5410 ²			0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,03			0,05
	Silicone Y-4499 ³ (agente abri- dor de celdas)							0,35				
20	Freon 11			12,0	8,0	13,0			3,00			2,00
	R-650-X ⁴					12,4						
	Fyrol ⁵					2,48						
	Phosgard ⁶					3,0						
	Trióxido de antimonio					2,0						
	Agua						0,18	0,18				0,10
25	Polyol 2050 M.W. ⁷							76,8				
	Aceite de tall											0,05%

413580

TABLA II

	Ingrediente	I	II	III	IV	
	<u>Componente (a)</u>					
5	4,4'-difenilmetan-diisocianato	42,24	42,24	23,12	23,12	2
	Aceite crudo	105	69	30,94	26,40	2
	<u>Componente (b)</u>					
	N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidro-					
	xipropil)-etilendiamina					
		5,84	10,95	5,84	5,84	
10	Acido nafténico	7,6	4,56	1,52	1,52	
	Aceite crudo	90	79	24,64	25	2
	Poliol de sacarosa	9,92	16,12	9,92	9,92	
	Dilaurato de dibutilestaño	0,3	0,2	0,04	0,04	
	Aceite de ricino	34,0				
15	Catalizador Amine A-1 ¹			0,2	0,2	
	Silicon L-5410 ²			0,15	0,15	
	Silicone Y-4499 ³ (agente abri-					
	dor de celdas)					
	Freon 11			12,0	8,0	
20	R-650-X ⁴					
	Fyrol ⁵					
	Phosgard ⁶					
	Trióxido de antimonio					
	Agua					
25	Polyol 2050 M.W. ⁷					
	Aceite de tall					

3-4-73

413580



- 1bis(2-dimetilaminoetil-éter), disponible de la Unión Carbide Co.
- 2un estabilizador de celdas a base de silicona comercial, disponible de la Union Carbide Co.
- 5 3un agente abridor de celdas a base de silicona comercial, disponible de la Union Carbide Co.
- 4un poliol retardador de la combustión, disponible de la Jefferson Chemical Co.
- 5un poliol que contiene fósforo retardador de la combustión, disponible de la Stauffer Chemical Co.
- 10 6un poliol retardador de la combustión que contiene fósforo y cloro, disponible de Monsanto Chemical Co.
- 7un poliéter que tiene un peso molecular de 2.050 y un peso equivalente de 1.025, disponible de la Union Carbide Co.
- 15

El polímero elástico que contiene 66% de aceite del Ejemplo I, y el polímero rígido que contiene 66% de aceite del Ejemplo II fueron ensayados, obteniéndose los siguientes resultados:

	Ejemplo	
	<u>I</u>	<u>II</u>
Densidad, (ASTM D 792)	1,09	1,10

25

3-4-73

413580



Ejemplo

		<u>I</u>	<u>II</u>
	Coefficiente de expansión lineal, (ASTM D697)	0,00019	0,00014
5	Absorción de agua, 24 horas, porcentaje, (ASTM D 570)	0,01	0,01
	Dureza Barcol	25	55
	Módulo de flexión, (ASTM D 790)	$2,4 \times 10^5$	$5,5 \times 10^6$
10	Resistencia a la compresión, kg/cm^2 , (ASTM D 695)	1680	2275
	Resistencia a la tracción, kg/cm^2 , (ASTM D 638)	357	522
15	Porcentaje de alargamiento a la rotura, (ASTM D 638)	24	14
	Rigidez dieléctrica, voltios/mm, (ASTM D 149)	18400	17600
20	Deformación por calor, $^{\circ}\text{C}$, $18,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$	90	118

Los polímeros de espuma rígida que contenían 51% de aceite de los Ejemplos III y IV, y la espuma rígida retardadora de la combustión que contenía 45% de aceite del Ejemplo VI fueron ensayados, ob-

413580



teniéndose los siguientes resultados:

		Ejemplo		
		III	IV	VI
5	Densidad, (ASTM 1564)	0,031	0,25	0,031
	Factor K, inicial, (ASTM C-177)	0,166	---	0,169
	Factor K, después de envejecimiento	0,191	---	0,193
10	Absorción de agua, % (ASTM C-272)	0,03	0,01	0,04
	Transmisión de vapor de agua, (ASTM E96-E)	0,007	0,003	0,014
15	Resistencia a la compresión en el límite elástico, en sentido paralelo, kg/cm^2 , (ASTM C-165)	2,38	41,3	2,24
20	Resistencia a la compresión, en sentido perpendicular, kg/cm^2	1,54	25,7	1,54
	Temperatura de deformación por calor (ASTM D-648)	144	162	156
25	Contenido de celdas cerradas, en agua, 24 horas, porcentaje	93	---	91

413580



Ejemplo				
	III	IV	VI	
5	Inflamabilidad, (ASTM D-635)	---	---	autoextinguible
	Distancia quemada, cm.	---	---	1,0

10 Los polímeros rígidos sólidos del presente invento pueden ser utilizados para piezas coladas de todo tipo, placas, marcos de cuadros, piezas o partes de muebles, piezas reforzadas con fibras de vidrio, piezas coladas con alto grado de relleno, recubrimientos, compuestos para reparación o parcheado de

15 carreteras, piezas moldeadas por compresión con o sin refuerzo con fibras de vidrio, engranajes, ruedas, rodillos, cojinetes, casquillos, manguitos, hélices o propulsores, cajas para bombas, cajas para motores, muebles para televisión y para radio, cubiertas de

20 equipos de oficinas, maletas, instrumentos telefónicos, recipientes y cubos para basura.

25 Las utilizaciones para los polímeros elastómeros sólidos del presente invento incluyen sustitutos del caucho, incluyendo cubiertas de neumático para automóviles, parachoques, amortiguadores para mo-

413580



tores, amortiguadores de las vibraciones, correas de sistemas de transmisión, suelas de zapato, tacones, en capsulación y empotramiento de piezas eléctricas y electrónicas, envolventes y fundas de alambres conductores y aislamientos eléctricos, recubrimientos resistentes a los productos químicos y protectores contra la corrosión, revestimientos inferiores para automóviles, productos para obturación o cierre hermético y compuestos para calafateo.

10 Los polímeros espumados de celdas abiertas y blandos del presente invento pueden ser utilizados para colchones, cojines, almohadas, asientos, tapicería o almohadillado para muebles, respaldos de alfombras, envases, recubrimientos acústicos, filtros, esponjas y almohadillados para equipos atléticos.

15 Las espumas rígidas de baja densidad (de 0,032-0,096 g/cm³) preparadas a partir de los polímeros del presente invento pueden ser utilizadas como aislamiento térmico para neveras, edificios, vagones de ferrocarril y camiones refrigerados, armarios frigoríficos y refrigeradores de agua, así como aislamientos del sonido y aislamientos para automóviles y paneles de construcción modulares, rellenos rigidizadores para alas y fuselajes de aviones, elementos de flotación para botes y barcazas, paneles de construcción pa-



ra unidades de habitación, placas decorativas, vigas
de madera sintética, bases aislantes para carreteras
en climas árticos, oleoductos aislantes en climas ár-
ticos, aislamientos para depósitos de almacenamiento,
5 aislamientos para casa remolcadas y tiendas de cam-
paña.

Las espumas rígidas de alta densidad
(0,128 a 0,56 g/cm³) preparadas a partir de los polí-
meros del presente invento pueden ser utilizadas como
10 sustitutivos de la madera para piezas de muebles, puer-
tas, armarios, marcos bastidores y miembros estructu-
rales para casas y edificios.

La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, el 12 de Abril
15 de 1972, bajo el N° 243.439, se acoge a los beneficios
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se

9.4.73

A handwritten signature consisting of several stylized, overlapping loops, followed by a horizontal line underneath.

413580



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 1^a.- Un procedimiento para preparar un
- 5 copolímero termoendurecible, el cual procedimiento comprende hacer reaccionar entre sí (a) un aceite de petróleo, en una cantidad de 40% a 80% en peso de los reaccionantes, o una mezcla de aceites de petróleo, teniendo dicho aceite o dicha mezcla las siguientes
- 10 características: compuestos polares: al menos 10% en peso; compuestos aromáticos: 50 a 80% en peso; compuestos saturados hasta 20% en peso; (b) un arilendiisocianato miscible con dicho aceite de petróleo y que tiene una funcionalidad mayor de 2 pero no mayor de
- 15 3; (c) un donador de hidrógeno miscible con dicho aceite de petróleo, el cual donador de hidrógeno es (i) una amina terciaria que contiene al menos dos grupos -OH, -SH o -NH por molécula, o (ii) una mezcla de una amina terciaria con un compuesto que contiene al

9.4.73

- 43 -



5 menos dos grupos hidroxilo alifáticos por molécula; y estando presentes el diisocianato y el donador de hidrógeno en una cantidad combinada de 60% a 20% en peso de los reaccionantes, estando presente el diisocianato en una cantidad de 0,5 a 1,5 equivalentes por cada equivalente de donador de hidrógeno.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que los componentes (a), (b) y (c) son hechos reaccionar juntamente con (d) un ácido monofuncional orgánico miscible con dicho aceite de petróleo, y que tiene un peso molecular de al menos 100, estando presente dicho ácido en una cantidad de 0,1 a 0,25 equivalentes por cada equivalente de donador de hidrógeno, y estando presentes el diisocianato, el donador de hidrógeno y el ácido en una cantidad combinada de 15 60% a 20% en peso de los reaccionantes.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que la funcionalidad del diisocianato es de 2,2 a 2,5.

20 4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en que el donador de hidrógeno es N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipropil)-etilendiamina.

25 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en que el diiso-

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping letters, possibly 'SAS' or similar, written over a horizontal line.

413580



cianato es 4,4'-difenilmetan-diisocianato.

6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 5ª, en que el ácido orgánico es un ácido nafténico.

5

7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª en que el aceite de petróleo o la mezcla de aceites de petróleo tiene las siguientes características: asfaltenos 0 a 3% en peso, compuestos polares 15 a 40% en peso; compuestos aromáticos 50 a 70% en peso; compuestos saturados 3 a 15% en peso.

10

8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que el aceite de petróleo se utiliza en un peso de 60% a 80% de los reaccionantes, y los componentes (b) y (c) y el ácido orgánico, cuando está presente, se utilizan en un peso de 40% a 20% de los reaccionantes.

15

9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, y sustancialmente tal como se describe en lo que antecede en uno cualquiera de los ejemplos.

20

10ª.- Un procedimiento para preparar un copolimero termoendurecible.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se

22.1.74

- 45 -

413580

28 ENE



acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

26 ENE. 1974

Arro

22.1.74
MCM

- 46 -

SM