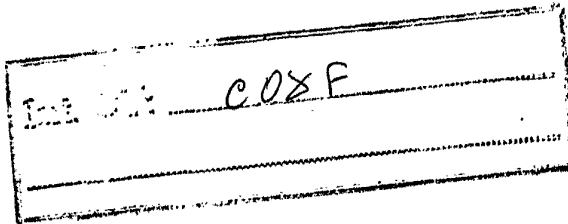


701437



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

- PATENTE DE INVENCION -

Solicitante: EURANE EUROPEENNE DU POLYURETHANE S.A.

Domicilio : 9, rue Wéber, PARIS 16ème, Francia.

Enunciado : "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE PREPARACION  
DE UNA DISPERSION DE COPOLIMERO INJERTADO"

Prioridad : De la solicitud de patente estadounidense  
Nº 410.681 del 29 de Octubre 1.973

-----

1 El presente invento se refiere a dispersiones de copo-  
límeros injertados estables de escasa viscosidad y de distri-  
bución granulométrica superior. Más particularmente, el in-  
veto se refiere a dispersiones de copolímeros injertados  
5 que se obtienen por polimerización in situ de un monómero  
vinílico en un poliol en presencia de un catalizador de ra-  
dicales libres.

Las dispersiones de copolímeros injertados que se ob-  
tienen a partir de monómeros vinílicos y de polieterpolioles,  
10 al igual que su utilización para la preparación de poliure-  
tanos son clásicas y se mencionan en las patentes de los  
Estados Unidos de América No. 3.383.351 y 3.652.659. Estas  
patentes describen diversos procedimientos para preparar  
dispersiones de copolímeros injertados. De acuerdo con la  
15 última de estas patentes, se añade simultáneamente y a una  
velocidad constante una corriente de monómero y una corriente  
de catalizador a un polímero insaturado, mientras que de  
acuerdo con la primera de estas patentes, el monómero y el  
poliol se cargan en un recipiente de reacción, se calienta  
20 la mezcla y a continuación se añade a la mezcla el cataliza-  
dor. Eventualmente, el poliol, el monómero y el catalizador  
pueden introducirse en el reactor y calentarse al comienzo  
de la polimerización. El presente invento perfecciona la  
preparación de dispersiones de copolímeros injertados que  
25 describen las patentes anteriormente citadas.

El invento tiene por objeto un procedimiento perfecciona-  
do para preparar dispersiones de copolímeros injertados por  
polimerización in situ de un monómero vinílico en un poliol  
en presencia de un catalizador de radicales libres, según el  
30 cual se mezcla el catalizador y el monómero vinílico en un

1 mezclador estático y a continuación se añade esta mezcla de  
catalizador y de monómero a un poliol. Estas dispersiones  
resultantes son superiores a las obtenidas por los procedi-  
5 mientos clásicos en razón a su escasa viscosidad y a su limi-  
tada distribución granulométrica. Estas propiedades hacen  
particularmente útiles las dispersiones para la preparación  
de poliuretanos expandidos que tienen mejores propiedades  
de comportamiento en la carga y para la preparación de pelí-  
culas de poliuretano con una claridad superior.

10 De acuerdo con el procedimiento del invento, el o los  
monómeros vinílicos se mezclan con el catalizador de radica-  
les libres en un mezclador estático justo antes de añadirse  
al poliol en el recipiente de reacción. El catalizador de  
radicales libres puede añadirse directamente al mezclador  
15 o bien puede dispersarse en una parte de poliol y añadirse  
entonces al mezclador, pero también puede disolverse en un  
disolvente orgánico inerte y añadirse así al mezclador. La  
adición de una corriente que comprende una mezcla de cata-  
lizador y de monómero al poliol proporciona un sistema de  
20 polimerización más homogéneo consiguiéndose una dispersión  
de copolímero injertado de escasa viscosidad y de distribu-  
ción de peso molecular superior. En efecto, la Firma soli-  
citante ha determinado que los mezcladores estáticos asegu-  
ran la mezcla íntima del catalizador y del monómero que es  
25 esencial para la formación de esta dispersión de copolímero  
injerado. La mezcla del monómero, del catalizador y del po-  
liol no puede realizarse en una fase previa o en mezcladores  
clásicos porque la polimerización comienza en seguida y se  
obstruyen por lo tanto los conductos de admisión y propor-  
30 ciona dispersiones que difieren por la distribución de peso

1 molecular y tienen una elevada viscosidad.

5 Un mezclador estático es un mezclador en forma de conducto libre de piezas móviles. No consume energía externa salvo la correspondiente a la pérdida de carga de los fluidos que lo recorren. Un mezclador estático está formado por un tubo en el cual están insertados unos elementos perfilados que dividen el fluido y lo hacen arremolinarse. Unos ejemplos de estos mezcladores estáticos son el mezclador KENICS, el generador de superficie interfacial, el mezclador de escasa pérdida de carga y el mezclador Koch Sulzer. Todos estos mezcladores aseguran una mezcla íntima del catalizador con el monómero separando y volviendo a separar las corrientes de fluido.

15 Los polioles que pueden utilizarse según el invento son clásicos. Para los fines del invento es posible utilizar tanto los polioles clásicos sensiblemente libres de insaturación etilénica tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos de América No. 3.383.351 como los polioles insaturados. Los polioles sensiblemente libres de insaturación etilénica que son adecuados para los fines del invento son los polioles clásicos. Los mismos se obtienen a menudo por condensación catalítica de un óxido de alquileno o de una mezcla de óxidos de alquileno simultánea o sucesivamente con un compuesto orgánico que comprende por lo menos dos  
20 átomos de hidrógeno activos como se describe en las patentes de los Estados Unidos de América No. 1.922.451, 3.190.927 y 3.346.557.

25 Unos polioles representativos son principalmente los poliésteres polihidroxilados, los polialquilen-polieterpolioles, los poliuretanos con varios radicales hidroxilo ter-  
30

1 minales, los compuestos fosforados polihidroxilados y los  
productos de adición de óxidos de alquileo sobre los poli-  
tioeteres polihidroxilados, los poliacetales, los polioles y  
5 tioles, alifáticos, el amoniaco y las aminas, principalmente  
las aminas aromáticas, alifáticas o heterocíclicas, eventual-  
mente sus mezclas. Los productos de adición de óxidos de al-  
quileo sobre compuestos que contienen un número de dos o más  
radicales distintos de las clases anteriormente mencionadas  
son adecuadas también, así como lo son los aminoalcoholes  
10 que contienen un radical amino y un radical hidroxilo. Igual-  
mente es posible utilizar los productos de adición de óxidos  
de alquileo sobre compuestos que contienen un radical tiol  
y un radical hidroxilo, al igual que sobre compuestos que  
contienen un radical amino y un radical tiol.

15 Cualquier poliéster hidroxilado apropiado es adecuado,  
como lo son aquellos que se obtienen de los ácidos policar-  
boxílicos y de los alcoholes polihidroxilados. Es posible  
utilizar cualquier ácido policarboxílico adecuado, como el  
ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el  
20 ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el  
ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el  
ácido brasilico, el ácido tápsico, el ácido maleico, el áci-  
do fumárico, el ácido glutacónico, el ácido  $\alpha$ -hidromucónico,  
el ácido  $\beta$ -hidromucónico, el ácido  $\alpha$ -butil- $\alpha$ -etilglutárico,  
25 el ácido  $\alpha$ - $\beta$ -dietilsuccínico, el ácido isoftálico, el ácido  
tereftálico, el ácido hemimelitico y el ácido 1,4-ciclohexano-  
dicarboxílico. Es posible utilizar cualquier alcohol polihí-  
droxilado adecuado tanto de carácter alifático como de carác-  
ter aromático, como el etilenglicol, el 1,3-propilenglicol,  
30 el 1,2-propilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el 1,3-butilen-

1 glicol, el 1,2-butilenglicol, el 1,5-pentanodiol, el 1,4-pen-  
tanodiol, el 1,3-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-hep-  
tanodiol, el glicerol, el 1,1,1-trimetilolpropano, el 1,1,1-  
5 trimetiloetano, el hexano 1,2,6-triol, el  $\alpha$ -metilglucosido,  
el pentaeritritol y el sorbitol. Por "alcohol polihidroxi-  
lado", se entienden igualmente los compuestos que se derivan  
del fenol, como el 2,2-(4,4'-hidroxifenil)propano, denominado  
corrientemente Bisfenol A.

Es posible utilizar cualquier polialquileno-polieter-poli-  
10 apropiado como el producto de la polimerización de un óxido  
de alquileno o de un óxido de alquileno con un alcohol poli-  
hidroxilado que contiene de 2 a 6 radicales hidroxilo. Es  
posible utilizar cualquier alcohol polihidroxilado tal como  
los mencionados anteriormente para la preparación de polies-  
15 teres hidroxilados. Puede utilizarse cualquier óxido de al-  
quileno adecuado, como lo es el óxido de etileno, el óxido  
de propileno, el óxido de butileno, el óxido de amileno,  
además de los copolímeros heterogéneos o de bloques de estos  
óxidos. Los polialquilen-polieterpolioles pueden obtenerse  
20 a partir de otros compuestos de partida tales como el tetra-  
hidrofurano, y los copolímeros de óxidos de alquileno sobre  
el tetrahidrofurano, las epihalohidrinas, como la epiclorhidri-  
na, y los óxidos de aralquileno, como el óxido de estireno.  
Los polialquilen-polieterpolioles pueden tener radicales hi-  
25 droxilo primarios o secundarios y preferentemente son poli-  
éteres preparados de óxidos de alquileno que tienen de 2 a 6  
átomos de carbono tales como los polioxietilenglicoles, los  
polioxipropilenglicoles y los polioxibutilenglicoles. Los  
polialquilen-polieterpolioles pueden obtenerse de acuerdo  
30 con cualquier procedimiento conocido, por ejemplo el descrito

1 por Wurtz en 1859 y en Encyclopedia of Chemical Technology,  
volumen 7, páginas 257 a 262, publicada por Interscience  
Publishers Inc. (1951) o en la patente de los Estados Unidos  
de América No. 1.922.459. Los poliéteres preferidos son prin-  
5 cipalmente los productos de adición de óxidos de alquileo  
sobre el trimetilolpropano, el glicerol, el pentaeritritol,  
la sacarosa, el sorbitol, el propilenglicol y el 2,2-(4,4'-  
hidroxifenil)propano, además de sus mezclas, con un peso equi-  
valente de 250 a 5.000.

10 Unos politiéteres polihidroxiados apropiados que pueden  
condensarse con los óxidos de alquileo son principalmente  
el producto de condensación del tioglicol o el producto de  
reacción de un alcohol dihidroxilado tal como uno de los men-  
cionados anteriormente para la síntesis de los poliésteres  
15 hidroxiados con cualquier otro tioetereglicol apropiado.

El poliester hidroxiado puede ser también un poliester-  
amida tal como el que se obtiene por adición de una cierta  
cantidad de amina o de aminoalcohol a los reactivos que sirven  
para la preparación de este poliester. De este modo, pueden  
20 obtenerse poliesteramidas por condensación de un aminoalcohol  
tal como la etanolamina con los ácidos policarboxílicos men-  
cionados anteriormente, o bien pueden prepararse con ayuda  
de los mismos reactivos que aquellos que forman el poliester  
hidroxiado, formándose solamente una parte de los reactivos  
25 por una diamina tal como la etilendiamina.

Los compuestos fosforados polihidroxiados que pueden  
utilizarse son principalmente los compuestos mencionados en  
la patente de los Estados Unidos de América No. 3.639.542.  
Los compuestos fosforados polihidroxiados preferidos se  
30 obtienen a partir de óxidos de alquileo y de ácidos del

1 fósforo con una equivalencia de  $P_2O_5$  del 72 al 95% aproxima-  
damente.

5 Los poliacetales convenientes que pueden condensarse  
con óxidos de alquileo son principalmente los productos de  
reacción del formaldehído o de otro aldehído adecuado con  
un alcohol dihidroxilado o un óxido de alquileo tal como  
los mencionados anteriormente.

10 Los tioles alifáticos apropiados que pueden condensarse  
con óxidos de alquileo son principalmente los alcanotioles  
que incluyen por lo menos dos radicales tiol tales como el  
1,2-etanoditiol, el 1,2-propanoditiol, el 1,3-propanoditiol  
y el 1,6-hexanoditiol, además de los alcanotioles, como el  
2-buten-1,4-ditiol y los alquín-otioles, como el 3-hexin-1,6-  
ditiol.

15 Las aminas apropiadas que pueden condensarse con los  
óxidos de alquileo, son principalmente las aminas aromáti-  
cas, como la anilina, la o-cloroanilina, la p-aminoanilina,  
el 1,5-diaminonaftaleno, la metilendianilina, los productos  
de condensación de la anilina y del formaldehído y el 2,4-  
20 diaminotolueno; las aminas alifáticas como la metilamina, la  
triisopropanolamina, la etilendiamina, la 1,3-propilendiami-  
na, la 1,4-butilendiamina y la 1,3-butilendiamina.

25 Los polioles insaturados que pueden utilizarse según  
el invento pueden obtenerse por reacción de cualquier poliol  
clásico tal como se han mencionado anteriormente con un com-  
puesto orgánico que comprende juntas por lo menos una insatu-  
ración etilénica y un radical hidroxilo, carboxilo o epóxido,  
o bien pueden prepararse por medio de un compuesto orgánico  
que comprende simultáneamente por lo menos una insaturación  
30 etilénica y un radical hidroxilo, carboxilo u epóxido que

1 intervienen en la síntesis del poliol. Unos ejemplos de estos  
compuestos orgánicos son los ácidos y anhídridos policarboxi-  
litos insaturados, como el ácido o el anhídrido maleico, el  
ácido o el anhídrido fumárico, el ácido o el anhídrido crotó-  
5 nico, el anhídrido propenilsuccínico, y los ácidos o anhídri-  
dos maléicos halogenados, los alcoholes polihidroxilados  
insaturados, como el 2-buteno-1,4-diol, el éter alílico del  
glicerol, el éter alílico del trimetilolpropano, el éter ali-  
lítico del pentaeritritol, el éter vinílico del pentaeritritol,  
10 el éter dialílico del pentaeritritol y el 1-buteno-3,4-diol,  
además de los epóxidos insaturados, como el 3,4-epoxi-1-vinil-  
ciclohexano, el monóxido de butadieno, el éter glicídico de  
vinilo o 1-viniloxi-2,3-epoxipropano, el metacrilato de gli-  
cidilo y el óxido de 3-aliloxipropileno o éter glicídico de  
15 alilo. Cuando un ácido o anhídrido policarboxílico sirve para  
incorporar una insaturación en los polioles, es necesario  
hacer reaccionar el poliol insaturado con un óxido de alqui-  
leno, el cual es preferentemente óxido de etileno o de pro-  
pileno, para sustituir los radicales carboxilo por radicales  
20 hidroxilo antes de la utilización conforme al invento. La  
cantidad de óxido de alquilenos utilizada es de tal naturale-  
za como para reducir el índice de ácido del poliol insaturado  
a aproximadamente 1 como máximo.

Para obtener los polioles insaturados útiles para los  
25 fines del invento, se utilizan aproximadamente de 0,05 a 3,0  
moles y preferentemente de 0,30 a 1,50 moles del compuesto  
orgánico, por mol de poliol. La preparación de polioles insa-  
turados utilizados de acuerdo con el invento se realiza por  
procedimientos clásicos tales como los descritos en las pa-  
30 tentes de los Estados Unidos de América No. 3.275.606 y ...

1 3.280.077. Por regla general, estos procedimientos exigen  
una temperatura de reacción de 0 a 130°C. Es posible utili-  
zar catalizadores tan ácidos, como los ácidos de Lewis, como  
básicos, como los hidróxidos de metales alcalinos. Además,  
5 una reacción sin catalizador puede realizarse a una tempe-  
ratura de 50 a 200°C.

Como se ha indicado anteriormente, los copolímeros in-  
jertados del invento se preparan por polimerización in situ  
de los polioles anteriormente mencionados con un monómero de  
10 insaturación etilénica o una mezcla de tales monómeros. Los  
monómeros de insaturación etilénica representativos que son  
adecuados para los fines del invento son principalmente el  
butadieno, el isopreno, el 1,4-pentadieno, el 1,6-hexadieno,  
el 1,7-octadieno, el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el 2,4-  
15 dimetilestireno, el etilestireno, el isopropilestireno, el  
butilestireno, el fenilestireno, el metilestireno, el ciclo-  
hexilestireno, el bencilestireno, etc; otros estirenos sus-  
tituidos, como el cloroestireno, el 2,5-dicloroestireno, el  
bromoestireno, el fluoroestireno, el trifluorometilestireno,  
20 el yodoestireno, el cianoestireno, el nitroestireno, el N,N-  
dimetilaminoestireno, el acetoxiestireno, el 4-vinil--  
benzoato de metilo, el fenoxiestireno, el sulfuro de fenilo  
y de p-vinilfenilo, el óxido de p-vinilfenilo y de fenilo, etc;  
los monómeros acrílicos y acrílicos sustituidos, como el acri-  
25 lonitrilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el acri-  
lato de metilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato  
de 2-hidroxietilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato  
de ciclohexilo, el metacrilato de bencilo, el metacrilato de  
isopropilo, el metacrilato de octilo, el metacrilonitrilo,

1 el  $\alpha$ -cloroacrilato de metilo, el  $\alpha$ -etoxiacrilato de etilo,  
el  $\alpha$ -acetaminoacrilato de metilo, el acrilato de butilo, el  
acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de fenilo, el metacri-  
lato de fenilo, el  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo, el N,N-dimetilacril-  
5 amida, el N,N-dibenzilacrilamida, el N-butilacrilamida, el  
metacrililformamida, etc.; los esteres vinilicos, los eteres  
vinilicos, las vinilcetonas, etc.; como el acetato de vinilo,  
el cloroacetato de vinilo, el alcohol vinilico, el butirato  
de vinilo, el acetato de isopropenilo, el formiato de vinilo,  
10 el acrilato de vinilo, el metacrilato de vinilo, el metoxi-  
acetato de vinilo, el benzoato de vinilo, el yoduro de vinilo,  
el viniltolueno, el vinilnaftaleno, el bromuro de vinilo, el  
fluoruro de vinilo, el bromuro de vinilideno, el 1-cloro-1-  
fluoroetileno, el fluoruro de vinilideno, el eter metilico  
de vinilo, el eter etilico de vinilo, los éteres propilicos  
15 de vinilo, los eteres butilicos de vinilo, el eter 2-etil-  
hexilico de vinilo, el eter fenilico de vinilo, el eter 2-  
metoxietilico de vinilo, el metoxibutadieno, el eter 2-butoxi-  
etilico de vinilo, el 3,4-dihidro-1,2-pirano, el eter 2-bu-  
20 toxi-2'-viniloxietilico, el eter 2-etilmercaptoetilico de  
vinilo, la vinilmetilcetona, la viniletilcetona, los vinil-  
fosfonatos tales como el vinilfosfonato de bis( $\beta$ -cloroetilo),  
la vinilfenilcetona, el sulfuro de vinilo y de etilo, la sul-  
fona de vinilo y de etilo, la N-metil-N-vinilacetamida, la  
25 N-vinilpirrolidona, el vinilimidazol, el sulfuro de divinilo,  
el sulfóxido de divinilo, la sulfona de divinilo, el vinil-  
sulfonato de sodio, el vinilsulfonato de metilo, el N-vinil-  
pirrol, etc.; el fumarato de dimetilo, el maleato de dimetilo,  
el ácido maleico, el ácido crotónico, el ácido fumárico, el  
30 ácido itacónico, el itaconato de monometilo, el metacrilato

1 de t-butilaminoetilo, el metacrilato de dimetilaminoetilo,  
el acrilato de glicidilo, el alcohol alilico, los monoesteres  
de glicoles y del ácido itacónico, el diclorobutadieno, la  
vinilpiridina, etc. Todos los monómeros polimerizables cono-  
5 cidos son adecuados y los compuestos citados anteriormente  
son ejemplos ilustrativos, pero no limitativos de los monó-  
meros que son adecuados para los fines del invento.

La cantidad de monómero de insaturación etilénica que  
se utilizá para la polimerización es generalmente de 1 a 30%  
10 y preferentemente del 3 al 25% del peso del poliol. La po-  
limerización se realiza a una temperatura de aproximadamente  
80 a 170°C y preferentemente de 105 a 135°C.

Unos ejemplos útiles de catalizadores son los cataliza-  
dores de radicales libres clásicos para la polimerización  
15 vinílica como los peróxidos, persulfatos, perboratos, per-  
carbonatos, compuestos azoicos, etc., principalmente el pe-  
róxido de hidrógeno, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido  
de acetilo, el hidroperóxido de benzoilo, el hidroperóxido  
de t-butilo, el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de lau-  
20 roilo, el peróxido de butirilo, el hidroperóxido de diisopro-  
pílbenceno, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de  
paramentano, el peróxido de diacetilo, el peróxido de di- $\alpha$ -  
cumilo, el peróxido de dipropilo, el peróxido de diisopropi-  
lo, el peróxido de isopropilo y de t-butilo, el peróxido de  
25 butilo y de t-butilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido  
de difuroilo, el peróxido de ditrifenilmetilo, el peróxido  
de bis (p-metoxibenzoilo), el peróxido de p-monometoxibenzoil-  
lo, el peróxido de rubreno, el ascaridol, el peroxibenzoato  
de t-butilo, el peroxitereftalato de dietilo, el hidroperóxi-  
30 do de propilo, el hidroperóxido de isopropilo, el hidroperóxi-

1 do de n-butilo, el hidroperóxido de t-butilo, el hidroperóxido  
de ciclohexilo, el hidroperóxido de trans-decalina, el hidro-  
peróxido de  $\alpha$ -metilbencilo, el hidroperóxido de  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -  
etilbencilo, el hidroperóxido de tetralina, el hidroperóxido  
5 de trifenilmetilo, el hidroperóxido de difenilmetilo, el  $\alpha, \alpha$ -  
azo-2-metilbutironitrilo, el  $\alpha, \alpha'$ -2-metilheptonitrilo, el  
1,1'-azo-1-ciclohexanocarbonitrilo, el  $\alpha, \alpha'$ -azo-isobutirato  
de dimetilo, el ácido 4,4'-azo-4-cianopentanoico, el azobis-  
(isobutironitrilo), el ácido persuccinico, el peroxidicarbo-  
10 nato de diisopropilo, etc., también puede utilizarse una mez-  
cla de catalizadores. El azobis(isobutironitrilo) es el ca-  
talizador preferido. En general, se utiliza una cantidad de  
catalizador según el invento de 0,5 a 10% aproximadamente y  
preferentemente del 2 al 5% aproximadamente del peso del mo-  
15 número.

De acuerdo con otra forma de realización preferida del  
invento, se utilizan las dispersiones de copolímeros injerta-  
dos citados anteriormente para la preparación de composiciones  
de poliuretanos y particularmente de poliuretanos expandidos.  
20 Los poliuretanos resultantes acusan una señalada mejora en  
el comportamiento de la carga y en la resistencia a la trac-  
ción, sin degradación sensible de sus demás propiedades físi-  
cas. Estos poliuretanos se obtienen por lo general por reac-  
ción de las dispersiones de copolímeros injertados con un  
25 poliisocianato orgánico, eventualmente en presencia de un  
suplemento de compuestos polihidroxilados y de agentes de  
alargamiento de cadena, de catalizadores, de agentes tensio-  
activos, de estabilizantes, de poróforos, de cargas y de pig-  
mentos. Unos procedimientos adecuados para la preparación de  
30 poliuretanos celulares se facilitan en la patente de los

1 Estados Unidos de América Rehabilitada 24.514 que menciona  
igualmente el equipo necesario para este fin. Cuando se añade  
agua como poróforo, es posible utilizar un exceso correspon-  
diente de isocianato para la reacción con agua que produce  
5 el dióxido de carbono. También es posible preparar los poliure-  
retanos por un procedimiento con prepolímero según el cual  
se hace reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico en  
una primera fase con el poliol del invento para obtener un  
prepolímero de radicales isocianato libres, que se hace reac-  
10 cionar a continuación en una segunda fase con el agua para  
obtener el polímero expandido. En variante, los diversos reac-  
tivos pueden ponerse a reaccionar en una fase, de acuerdo  
con el procedimiento en un tiempo de producción de poliure-  
tanos. Además, es posible sustituir el agua por hidrocarburos  
15 de bajo punto de ebullición, como el pentano, hexano, heptano,  
penteno y hepteno, de los compuestos azoicos, como el azohexa-  
hidrobenzodinitrilo, hidrocarburos halogenados, como el diclorodifluoro  
metano, el triclorofluorometano, el diclorodifluoroetano, el clo-  
ruro de vinilideno y el cloruro de metileno como poróforos.

20 Unos poliisocianatos orgánicos que pueden utilizarse  
son principalmente los poliisocianatos aromáticos, alifáti-  
cos y cicloalifáticos, al igual que sus combinaciones. Unos  
ejemplos de ellos son los diisocianatos tales como el 1,3-  
diisocianatobenceno, el 2,4-diisocianatotolueno, el 2,6-di-  
isocianatotolueno, el 1,4-diisocianatobutano, el 1,4-diiso-  
25 cianatociclohexano, los isómeros diisocianatohexahidrotolue-  
nos, el 1,5-diisocianatonaftaleno, el 2,4-diisocianato-1-  
metoxibenceno, el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, el 4,4'-  
diisocianatobifenileno, el 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetoxi-  
30 bifenilo, el 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo y el

1 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilmetano; los triisociana-  
tos, como el 4,4',4"-triisocianatotrifenilmetano; los poli-  
metilen-polifenilisocianatos y el 2,4,6-triisocianatotolueno,  
además de los tetraisocianatos, como el 2,2',5,5'-tetraiso-  
5 cianato-4,4'-dimetildifenilmetano. El diisocianatotolueno,  
el 4,4'-diisocianatodifenilmetano y el polimetilenpolifenil-  
isocianato son particularmente útiles en razón de sus propie-  
dades y de la facilidad de obtenerlos.

De acuerdo con el invento también es posible utilizar  
10 poliisocianatos brutos, como el diisocianatotolueno bruto  
resultante de la fosgenación de una mezcla de diaminotoluenos  
o el diisocianatodifenilmetano bruto que se obtiene por fos-  
genación de la difenilmetildiamina bruta. Los diisocianatos  
brutos o inalterados preferidos se mencionan en la patente  
15 de los Estados Unidos de América No. 3.215.652.

Como ya se ha indicado, las dispersiones de copolímeros  
injertados se utilizan preferentemente con otro compuesto  
polihidroxilado de tipo corriente. Los diversos compuestos  
polihidroxilados descritos anteriormente para la preparación  
20 de las dispersiones de copolímeros injertados del invento  
pueden utilizarse con los polioles insaturados para la pre-  
paración de los poliuretanos que son objeto de la invención.

Unos agentes de alargamiento de cadena que pueden uti-  
lizarse para la preparación de las composiciones de poliure-  
25 tanos del invento son principalmente los compuestos que compre-  
den por lo menos dos radicales funcionales que tienen átomos  
de hidrógeno activos, como el agua, la hidrazina, las diaminas  
primarias y secundarias, los aminoalcoholes, los aminoácidos,  
los hidroxiaácidos, los glicoles y sus mezclas. Una clase pre-  
30 ferida de agentes de alargamiento de cadena comprende agua y

1 diaminas primarias y secundarias que reaccionan más fácil-  
mente con el prepolímero que con el agua, tales como la fe-  
nilendiamina, la 1,4-ciclohexano-bis(metilamina), la etilen-  
diamina, la dietilentriamina, la N-(hidroxipropil)etilendiami-  
5 na, la N,N'-di-(2-hidroxipropil)etilendiamina, la piperazina,  
la 2-metilpiperazina, la morfolina y el dodecahidro-1,4,7,9b-  
tetraazafenoleno.

Es posible utilizar cualquier catalizador apropiado prin-  
cipalmente aminas terciarias, por ejemplo la trietilendiamina,  
10 la N-metilmorfolina, la N-etilmorfolina, la dietiletanolamina,  
la N-copramorfolina, la 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina,  
la 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, la N-dimetil-N'-metiliso-  
propilpropilendiamina, la N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina,  
la dimetilbencilamina, etc. Otros catalizadores apropiados  
15 son, por ejemplo, los compuestos de estaño, como el cloruro  
estano, las sales de estaño de ácidos carboxílico como el  
di-2-etilhexoato de dibutilestano, los alcoholatos de estaño,  
como el octoato estano, además de otros diversos compuestos  
organometálicos tales como los mencionados en la patente de  
20 los Estados Unidos de América No. 2.846.408.

Un agente humectante o agente tensoactivo es generalmen-  
te necesario para la preparación de un poliuretano de alta  
calidad conforme al invento, porque, en su ausencia, el po-  
límero expandido se aplasta o contiene células irregulares  
25 altamente voluminosas. Numerosos agentes humectantes se han  
revelado satisfactorios. Se prefieren los agentes humectantes y  
tensoactivos no iónicos. Entre estos, los agentes tensoactivos  
no iónicos que resultan de la adición secuenciada del óxido  
de propileno, luego del óxido de etileno sobre propilenglicol,  
30 al igual que las organosiliconas sólidas y líquidas se han --  
mostrado particularmente favorables. Otros agentes tensoac-

1           tivos útiles, aunque no preferidos, son los éteres polietilen-  
          glicólicos de alcoholes de cadena larga, las sales de aminas  
          terciarias y de alquilolaminas de esteres sulfuricos ácidos  
          de radicales largos alquilo, ácidos alquilsulfónicos y ácidos  
5           alquilarilsulfónicos.

          El invento se ilustra por los ejemplos siguientes en  
          los cuales las partes son en peso salvo indicación contraria.  
          Las propiedades físicas de los poliuretanos determinadas en  
          los ejemplos están medidas según las normas ASTM dadas a con-  
10          tinuación.

	Resistencia a la tracción	D-412
	Módulo	D-412
	Alargamiento	D-412
	Resquebrajamiento hendido	D-470
15	Deformación permanente en compresión	D-395
	Deformación en compresión	D-1564
	Envejecimiento a la humedad	D-1564

          En los ejemplos dados a continuación, el mezclador  
          KENICS utilizado es el que lleva el No. 37-04-005 que presen-  
20          ta un diámetro externo de tubo de 6,35 mm, un diámetro in-  
          terno de tubo de 4,76 mm, una longitud de tubo de 152,4 mm  
          y que comprende 21 elementos.

EJEMPLO 1.

(A) Preparación de un polieterpoliol insaturado.

25          En un autoclave de acero inoxidable provisto de un ter-  
          mómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositivos  
          de entrada y un intercambiador de calor, se introducen 21,8  
          partes de propilenglicol y 312 partes de un poliol con un  
          peso molecular de 325, preparado por condensación de 4 moles  
30          de óxido de propileno con 1 mol de glicerol en presencia de

1        hidróxido potásico. La carga se purga con nitrógeno y se ca-  
         lienta a 105°C. Bajo agitación constante, se añade gradual-  
         mente en 10 horas a la mezcla de reacción una mezcla de 4.564  
5        partes de óxido de propileno y 41,6 partes (o 0,30 moles por  
         mol de producto) de eter glicidilico de alilo. Al término de  
         la adición del óxido, la mezcla de reacción se mantiene duran-  
         te 4 horas a 105°C. A continuación, se añaden 870 partes de  
         óxido de etileno en 90 minutos a 105°C. Al término de la adi-  
         ción, la mezcla de reacción se mantiene a 105°C durante 1  
10       hora más. La mezcla de reacción se enfria a 30°C y se descar-  
         ga de la autoclave. El producto de reacción se trata por medio  
         de un agente adsorbente, luego se filtra la mezcla para sepa-  
         rar el catalizador y se eliminan del filtrado los constitu-  
         yentes volátiles a 100°C durante 1 hora bajo una presión in-  
15       ferior a 5 mm de Hg. El producto que es un líquido incoloro  
         claro tiene un índice de hidroxilo de 35, un índice de ácido  
         de 0,01, un índice de refracción a 25°C de 1,4534 y una vis-  
         cosidad Brookfield de 900 centipoises a 25°C.

20       (B) Preparación de una dispersión de copolímero injertado  
         con ayuda de un mezclador KENICS.

         En un recipiente de reacción provisto de los accesorios  
         mencionados anteriormente se introducen 350 partes del poliol  
         insaturado preparado en (A). El nitrógeno se hace borbotear  
         en el poliol durante 1 hora aproximadamente. Bajo agitación y  
25       bajo una corriente lenta de nitrógeno, se calienta la carga  
         a 115°C. Se introducen una corriente de una mezcla de 62  
         partes de acrilonitrilo y 55 partes de estireno y una corrien-  
         te de 2,5 partes de azobis-(isobutironitrilo) en 150 partes  
         del poliol insaturado en un mezclador estático KENICS y se  
30       les añade así de forma ininterrumpida a la carga en 90 minutos

1 a 115°C. Al término de la adición, se mantiene la mezcla de  
reacción a 115°C durante 20 minutos. Se eliminan de la mez-  
cla de reacción los constituyentes volátiles durante 1 hora  
a 105°C bajo una presión inferior a 5 mm de Hg. El producto  
5 de reacción desprovisto de los constituyentes volátiles es  
una dispersión líquida homogénea que tiene una viscosidad  
Brookfield de 2.000 centipoises a 25°C y un índice hidroxilo  
de 28.

Se prepara una dispersión de copolímero injertado con  
10 ayuda de los mismos constituyentes que anteriormente, dife-  
riendo en que se admite la corriente monómera y la corriente  
de catalizador y de poliol directamente en el reactor como  
en la patente de los Estados Unidos de América No. 3.652.639.  
El producto es una dispersión líquida de distribución granu-  
15 lométrica variable que tiene una viscosidad Brookfield de  
2.230 centipoises a 25°C.

EJEMPLO 2.

(A) Preparación de una dispersión de copolímero injertado de  
acuerdo con un procedimiento clásico.

20 Se introducen 332 partes del poliol insaturado descrito  
en el ejemplo 1 (A) en un recipiente de reacción provisto de  
los mismos accesorios que en el ejemplo 1. Se hace borbotear  
el nitrógeno en el poliol durante 1 hora aproximadamente.  
Bajo agitación y mientras se mantiene una lenta corriente de  
25 nitrógeno, se calienta la carga a 125°C y se añade a la misma  
de forma continua en 90 minutos una corriente de 50 partes  
de acrilonitrilo y 75 partes de estireno, así como una sus-  
pensión de 2,5 partes de azobis(isobutironitrilo) en 168  
partes del poliol insaturado. Al término de la adición, se  
30 mantiene la mezcla de reacción durante 1 hora a 125°C. Se

1 eliminan entonces de la mezcla de reacción los constituyentes  
volátiles durante 20 minutos a 105°C bajo una presión unfericr  
a 10 mm de Hg. El producto de reacción desprovisto de los  
constituyentes volátiles es un líquido blanco mate con una  
5 viscosidad Brookfield de 4.940 centipoises a 25°C y un índice  
hidroxilo de 28.

(B) Preparación de una dispersión de copolímero injertado con  
ayuda de un mezclador KENICS.

10 Se introducen 332 partes del poliol insaturado descrito  
en el ejemplo 1 (A) en un recipiente de reacción provisto de  
los accesorios indicados anteriormente. Se hace borbotear el  
nitrógeno en el poliol durante 1 hora aproximadamente. Bajo  
agitación y mientras se mantiene una lenta corriente de ni-  
trógeno, se calienta la carga a 125°C. Se añade una corriente  
15 de 50 partes de acrilonitrilo y 75 partes de estireno y una  
corriente de 2,5 partes de azobis-(isobutironitrilo) en 168  
partes del poliol insaturado en un mezclador estático KENICS  
y se añaden así de forma continua a la carga en 90 minutos  
a 125°C. Al término de la adición, la mezcla de reacción se  
20 mantiene a 125°C durante 1 hora. Se eliminan entonces de la  
mezcla de reacción los constituyentes volátiles durante 1  
hora a 105°C bajo una presión inferior a 10 mm de Hg. El  
producto de reacción es un líquido blanco mate que tiene una  
viscosidad Brookfield de 2.550 a 25°C y un índice de hidroxilo  
25 de 28.

Se repite el ejemplo anterior pero, con un mezclador  
Koch Sulzer en lugar de un mezclador KENICS. Se obtiene de  
este modo una dispersión de copolímero injertado que es sen-  
siblemente la misma.

30

EJEMPLO 3.

1            (A) Preparación de un poliésteresterpoliol insaturado.

          En un autoclave de acero inoxidable provisto de un ter-  
mómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositivos  
de admisión y un intercambiador de calor, se introducen 5.009  
5 partes (1,6 moles) de un poliol con un peso molecular de  
3.000, obtenido por reacción del óxido de propileno sobre  
el glicerol en presencia de hidróxido potásico. La carga de  
nitrógeno se purga y se calienta a 103°C. Bajo agitación  
ininterrumpida, se añade entonces 245 partes (2,5 moles) de  
10 anhídrido maleico a la carga mientras que se mantiene su  
temperatura a 103°C durante 15 minutos. A continuación se  
añaden gradualmente en 2 horas 30 minutos a esta mezcla 290  
partes (5,0 moles) de óxido de propileno. Al término de la  
adición del óxido, se mantiene la mezcla a 103°C durante 2  
15 horas 30 minutos, luego se la enfria a 30°C y se descarga  
del autoclave. El producto de reacción se trata con ayuda  
de un agente adsorbente, después se filtra la mezcla para  
separar el catalizador y se elimina el filtrado del óxido  
de propileno inalterado durante 1 hora a 100°C bajo una pre-  
20 sión inferior a 10 mm de Hg. El producto que es un líquido  
amarillo oro claro tiene un índice de hidroxilo de 52,2, un  
índice de ácido de 0,6, un índice de refracción a 25°C de  
1,4544 y una viscosidad Brookfield de 1.200 centipoises a  
25°C.

25            (B) Preparación de una dispersión de copolímero injertado  
con ayuda de un mezclador KENICS.

          En un recipiente de reacción provisto de los accesorios  
indicados anteriormente se introducen 336 partes del poliéster-  
esterpoliol preparado en (A) como anteriormente. Se hace bor-  
30 botear el nitrógeno en el poliol durante 1 hora aproximadamente

1           Bajo agitación y mientras se mantiene una lenta corriente de  
nitrógeno, se calienta la carga a 125°C. Se introduce una  
corriente de 58,2 partes de vinilfosfonato de bis( $\beta$ -cloro-  
5           etilo) y 26,0 partes de estireno y una corriente de 4,9 partes  
de azobis(isobutironitrilo) en 164 partes del poliol insatu-  
rado en un mezclador KENICS y las corrientes se añaden de este  
modo de forma continua a la carga en 1 hora. Al término de  
la adición, se mantiene el recipiente de reacción a 125°C  
durante 30 minutos, a continuación se eliminan de la mezcla  
10           los constituyentes volátiles durante 30 minutos a 125°C bajo  
una presión inferior a 5 mm de Hg. El producto de reacción  
liberado de los constituyentes volátiles es una dispersión  
homogénea líquida con una viscosidad Brookfield de 2.225  
centipoises a 25°C.

15           Se prepara una dispersión de copolímero injertado con  
ayuda de los mismos constituyentes que anteriormente, con la  
diferencia que se añade directamente la corriente monómera  
y la corriente de catalizador y de poliol. El producto resul-  
tante es una dispersión líquida que tiene una viscosidad  
20           Brookfield de 2.525 centipoises a 25°C.

#### EJEMPLO 4.

25           En un recipiente de reacción provisto de los mismos ac-  
cesorios que en el ejemplo 1, se introducen 332 partes de un  
poliol obtenido por reacción del óxido de etileno sobre el  
producto de adición del óxido de propileno y del glicerol  
cuyo poliol tiene un contenido en óxido de etileno del 13%  
aproximadamente y un índice de hidroxilo de 35. Se hace bor-  
botear el nitrógeno en el poliol durante 1 hora aproximadamen-  
te. Bajo agitación y mientras se mantiene una corriente lenta  
30           de nitrógeno, se calienta la carga a 115°C. Una corriente -

1 de 56 partes de acrilonitrilo y de 69 partes de estireno y  
una corriente de 2,5 partes de azobis(isobutironitrilo) se  
añaden a 168 partes del polioliol anteriormente mencionado a  
un mezclador estático KENICS y a continuación se añade una  
5 corriente única de catalizador, de monómeros y de polioliol a  
la carga en 60 minutos a 115°C. Al término de la adición, se  
mantiene la mezcla de reacción a 115°C durante 30 minutos y  
se eliminan de la mezcla de reacción los constituyentes vo-  
látiles bajo vacío durante 30 minutos a 115°C bajo una pre-  
10 sión inferior a 5 mm de Hg. El producto de reacción desprovisto de  
los constituyentes volátiles es una dispersión líquida homogénea  
que tiene una viscosidad Brookfield de 2.360 centipoises a  
25°C.

Se prepara una dispersión de copolímero injertado con  
15 ayuda de los mismos constituyentes que anteriormente, con la  
diferencia de que se añade la corriente monómera y la corrien-  
te de catalizador y de polioliol directamente al reactor como en  
la patente de los Estados Unidos de América No. 3.652.639.  
El producto es una dispersión líquida de distribución granu-  
20 lométrica variable que tiene una viscosidad Brookfield de  
2.675 centipoises a 25°C.

EJEMPLO 5.

Se prepara un poliuretano expandido muy elástico a  
partir del polioliol descrito en el ejemplo 1(B). La naturale-  
za y las cantidades de los constituyentes al igual que sus  
25 propiedades físicas del producto se mencionan a continuación:

<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
Polioliol del ejemplo 1(B)	100
Agua	2,7
30 Trietilendiamina	0,1

	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
1	N-etilmorfolina	0,46
	Dilaurato de dibutilestaño	0,03
	Eter bis(2-N,N-dimetil- aminoctílico)	0,1
5	Polimetilénpolifenil- isocianato	6,8
	Mezcla 80/20 de 2,4-diiso- cianatotolueno y de 2,6-di- isocianatotolueno.	27,2
	Propiedades físicas:	
10	Tiempo de expansión, seco	115
	peso específico en el centro g/dm <sup>3</sup>	40,32
	Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup>	1,617
	Alargamiento, %	120
15	Resistencia al desgarre, kg/25,4 mm	1,14
	Deformación en compresión, kg/cm <sup>2</sup>	
	25% de deformación	0,035
	25% de deformación, recuperación	0,030
20	50% de deformación	0,058
	Deformación permanente en compresión, %	
	50% de deformación	15,5
	90% de deformación	11,5
25	Flujo de aire, litros/min	25,5
	Efecto de envejecimiento en medio húmedo	
	Deformación en compre- sión, kg/cm <sup>2</sup>	
	50% de deformación	0,029
30	Deformación permanente en compresión, %	

1	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
	50% de deformación	19,7
	90% de deformación	18,4

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

REIVINDICACIONES

10 1. Procedimiento perfeccionado de preparación de una dispersión de copolímero injertado por polimerización in situ en presencia de un catalizador de radicales libres a una temperatura de 80 a 170°C de un monómero vinílico en un poliol, caracterizado porque se mezcla el catalizador y el monómero en un mezclador estático y a continuación se añade la mezcla de catalizador y de monómero al poliol.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero vinílico se selecciona entre el acrilonitrilo, el estireno y sus mezclas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de radicales libres es el azobis(isobutironitrilo).

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol es un polialquilenpolieterpoliol sensiblemente exento de insaturación etilénica.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el poliol es un producto de adición de un óxido de alquileo sobre el glicerol.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol es un poliol insaturado obtenido por reacción de un polialquilenpolieterpoliol con un anhídrido de ácido orgánico dicarboxílico.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

1 do porque el poliol es un poliol insaturado obtenido por  
reacción de un alcohol polihidroxilado que tiene de 2 a 6  
radicales hidróxilo por molécula con una mezcla de óxido de  
propileno y de eter glicidílico de alilo, cuyo poliol com-  
5 prende de 0,30 a 1,5 moles de insaturaciones por mol de poliol.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-  
zado porque la temperatura es de 105 a 135°C.

Se reivindica por último como objeto sobre el que ha  
de recaer la Patente de invención que se solicita: "PROCE-  
10 DIMIENTO PERFECCIONADO DE PREPARACION DE UNA DISPERSION DE  
COPOLIMERO INJERTADO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente Memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas  
mecanografiadas.

15

Madrid, 28 de Octubre de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.  
*[Handwritten signature]*

20

25

30