

Int. Cl. C08 F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: EURANE EUROPEENNE DU POLYURETHANE S.A.

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

Enunciado: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE PREPARACION
DE DISPERSIONES DE COPOLIMEROS INJERTADOS".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense
nº. 431.081 del 7 de enero de 1974.

es

1 El presente invento se refiere a un procedimiento de
preparación de dispersiones estables de copolímeros injerta-
dos de escasa viscosidad y distribución granulométrica supe-
rior. Más particularmente, el invento se refiere a la polime-
5 rización in situ por debajo de 100°C de monómeros vinílicos
en un poliol insaturado coreactivo en presencia de un catali-
zador de radicales libres y de un agente de transferencia de
cadena.

10 Las dispersiones de copolímeros injertados prepara-
das a partir de monómeros vinílicos y de polieterpolioles
insaturados y su utilización para la preparación de poliure-
tanos son clásicos, como se desprende de la patente de los
Estados Unidos de América No. 3.652.659 y de la patente in-
15 glesa No. 1.063.222. Estas patentes describen diversos pro-
cedimientos para preparar dispersiones de copolímeros injer-
tados. Todas las patentes hacen mención a la dificultad sus-
citada por las viscosidades elevadas. Por regla general, para
obtener un injertado eficaz en presencia de catalizadores de
radicales libres, la polimerización in situ se realiza a unas
20 temperaturas entre los 100 y 130°C y con unas concentraciones
elevadas de catalizador, más del 2% del peso de los monómeros
vinílicos. Estas temperaturas elevadas degradan considerable-
mente los monómeros sensibles tales como el acrilonitrilo o
el cloruro de vinilideno al igual que los polioles y conducen
25 así a unas dispersiones coloreadas. El invento se refiere a un
procedimiento perfeccionado para obtener dispersiones de copo-
límeros injertados preparadas en polioles de insaturación.

30 El presente invento tiene por objeto un procedimien-
to perfeccionado para preparar una dispersión de copolímero
injertado por polimerización in situ de un monómero vinílico

1 en un poliol insaturado en presencia de un catalizador de radicales libres, según el cual la polimerización se realiza por debajo de los 100°C en presencia de un agente de transferencia de cadena tomado en cantidad del 0,1 al 2% del peso
5 del monómero. Las dispersiones resultantes son superiores a las obtenidas por los procedimientos conocidos por el hecho de que su viscosidad es poco elevada, porque su contenido en partículas aglomeradas es reducido y porque su distribución granulométrica es limitada. Estas distintas propiedades hacen
10 las dispersiones particularmente útiles para la preparación de poliuretanos expandidos con unas propiedades físicas más favorables.

De acuerdo con el invento, se preparan dispersiones de copolímeros injertados por polimerización in situ de monómeros vinílicos en un poliol insaturado, realizándose la
15 polimerización por debajo de los 100°C y en presencia de un catalizador de radicales libres y, como agente de transferencia de cadena, un alquilmercaptano.

Los monómeros vinílicos ~~que pueden~~ utilizarse en el procedimiento del invento son aquellos de insaturación etilénica.
20 Unos ejemplos de ellos son el butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, alfa-metil-estireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, metilestireno, ciclohexil-
25 estireno, bencilestireno, etc; otros estirenos substituidos, como el cloroestireno, el 2,5-dicloroestireno, bromoestireno, fluoroestireno, trifluorometilestireno, yodoestireno, cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, sulfuro
30 de p-vinilfenilo y de fenilo, óxido de p-vinilfenilo y de

1 fenilo, etc.; los monómeros acrílicos y acrílicos substitui-
dos, como acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico,
acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato
de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ci-
5 clohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isopropilo,
metacrilato de octilo, metacrilonitrilo, alfa-cloroacrilato
de metilo, alfa-etoxiacrilato de etilo, alfa-acetaminoacri-
lato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato
de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo,
10 alfa-cloroacrilonitrilo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencil-
acrilamida, N-butilacrilamida, metacrililformamida, etc.; Los
ésteres vinílicos, los éteres vinílicos, las vinilcetonas, etc.
como acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, alcohol vini-
lico, butirato de vinilo, acetato de isopropenilo, formiato
15 de vinilo, cloruro de vinilideno, metoxiacetato de vinilo,
benzoato de vinilo, cloruro de vinilo, yoduro de vinilo, vi-
niltolueno, vinilnaftaleno, bromuro de vinilo, fluoruro de
vinilo, bromuro de vinilideno, 1-cloro-1-fluoroetileno, fluo-
ruro de vinilideno, éter metílico de vinilo, éter etílico de
20 vinilo, éteres propílicos de vinilo, éteres butílicos de vi-
nilo, éter 2-etilhexílico de vinilo, éter fenílico de vinilo,
éter 2-metoxietílico de vinilo, metoxibutadieno, éter 2-butoxi-
etilico de vinilo, 3,4-dihidro-1,2-pirano, éter 2-butoxi-2'-
viniloxietílico de etilo, éter 2-etilmercaptoetilico de vini-
25 lo, vinilmetilcetona, viniletilcetona, vinilfosfonatos tales
como vinilfosfonato de bis(beta-cloroetilo), vinilfenilcetona,
sulfuro de vinilo y etilo, sulfona de vinilo y etilo, N-metil-
N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, sulfuro
de divinilo, el sulfóxido de divinilo, sulfona de divinilo,
30 vinilsulfonato sódico, vinilsulfonato de metilo, N-vinilpi-

1 rrol; etc.; fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido
maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico,
itaconato de monometilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo,
5 metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de glicidilo, alco-
hol alílico, monoesteres de glicoles y de ácido itacónico, di-
clorobutadieno, vinilpiridina, etc. Pueden utilizarse los
diversos monómeros polimerizables conocidos, no siendo los
compuestos anteriormente mencionados más que ejemplos ilustra-
tivos y no limitativos de los monómeros que son adecuados para
10 los fines del invento. La cantidad de monómero de insaturación
etilénica para la polimerización es generalmente de 1 a 30% y
preferentemente de 3 a 25% del peso del poliol.

Unos ejemplos de catalizadores adecuados para los
fines del invento son los catalizadores de radicales libres
15 clásicos para la polimerización vinílica, por ejemplo los
peróxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos, compuestos
azoicos, etc., principalmente el peróxido de hidrógeno, peróxi-
do de dibenzoilo, peróxido de acetilo, hidróperóxido de benzoilo,
hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxi-
20 do de lauroilo, peróxido de butirilo, hidroperóxido de diiso-
propilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pa-
ramentano, peróxido de diacetilo, peróxido de di-alfa-cumilo,
peróxido de dipropilo, peróxido de diisopropilo, peróxido de i-
sopropilo y de terc-butilo, peróxido de butilo y de terc-buti-
25 lo, peróxido de dilauroilo, peróxido de difuroilo, peróxido
de ditrifenilmetilo, peróxido de bis(p-metoxibenzoilo), peróxi-
do de p-monometoxibenzoilo, peróxido de rubreno, ascaridol,
peroxibenzoato de terc-butilo, peroxitereftalato de dietilo,
hidroperóxido de propilo, hidroperóxido de isopropilo, hidro-
30 peróxido de n-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroper-

1 óxido de ciclohexilo, hidroperóxido de trans-decalina, hidro-
peróxido de alfa-metilbencilo, hidroperóxido de alfa-metil-
alfa-etilbencilo, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido
de trifenilmetilo, hidroperóxido de difenilmetilo, alfa, alfa-
5 azo-2-metilbutironitrilo, alfa, alfa'-2-metilheptonitrilo, 1,
1'-azo-1-ciclohexanocarbonitrilo, alfa, alfa'-azo-isobutirato
de dimetilo, ácido 4,4'-azo-4-cianopentanoico, azobis(isobu-
tironitrilo), ácido persuccinico, peroxidicarbonato de diiso-
propilo, etc., pudiendo utilizarse también una mezcla de ca-
10 talizadores. El azobis(isobutironitrilo) es el catalizador
preferido. Como la polimerización objeto de la invención se
realiza a una temperatura de 30 a 100°C y preferentemente
de 60 a 90°C, a la cual los catalizadores anteriormente men-
15 cionados tienen un largo periodo de reactividad, los catali-
zadores se toman generalmente, para la preparación de las dis-
persiones de copolímeros injertados conformes al invento, en
cantidades más pequeñas que de costumbre. Por regla general,
una cantidad de 0,05 aproximadamente a 5% y preferentemente
de 0,1 a 1% aproximadamente de catalizador, sobre la base del
20 peso del monómero, se utiliza en el procedimiento del inven-
to.

 Un reactivo esencial para la realización del proce-
dimiento del invento es un poliol insaturado. Por "poliol
insaturado", se entiende un compuesto que contiene radicales
25 hidroxilo reactivos y un radical insaturado adecuado para
reaccionar con el monómero vinílico utilizado. Este poliol
puede obtenerse por reacción de cualquier poliol clásico con
un compuesto orgánico comprendiendo juntos por lo menos una
insaturación etilénica y un radical hidroxilo carboxilo u
30 epóxido. En variante, los polioles pueden obtenerse al prin-

1 cipio de un compuesto que comprende juntas al menos una in-
saturación etilénica y un radical hidroxilo, carboxilo o
epóxido como reactivo que interviene en la síntesis del poli-
5 ácidos y anhídridos policarboxílicos insaturados, como el
ácido o anhídrido maleico, el ácido o anhídrido fumárico, el
ácido o anhídrido crotonico, el anhídrido propenilsuccinico
y los ácidos o anhídridos maleicos halogenados, los alcoholes
10 polihidroxilados insaturados, como el 2-buten-1,4-diol, el
eter alilico del glicerol, el eter alilico del trimetilolpro-
pano, el eter alilico del pentaeritritol, el eter vinilico
del pentaeritritol, el eter dialilico del pentaeritritol y
el 1-buteno, 3,4-diol, además de los epóxidos insaturados, como
15 el 3,4-epóxido del 1-vinilciclohexano, el monóxido de buta-
dieno, el eter glicidilico de vinilo o 1-viniloxi-2,3-epoxi-
propano, el metacrilato de glicidilo y el óxido de 3-aliloxi-
propileno o eter glicidilico de alilo. Cuando un ácido o
anhídrido policarboxílico sirve para incorporar una insatu-
ración en los polioles, es necesario hacer reaccionar el po-
20 liol insaturado con un óxido de alquileo, el cual es preferen-
temente óxido de etileno o propileno, para substituir los ra-
dicales carboxilo por radicales hidroxilo antes de la utili-
zación conforme al invento. La cantidad de óxido de alquileo
utilizada es con el fin de reducir el índice de ácido del
25 poliol insaturado a 1 como máximo aproximadamente.

 Para la preparación de los polioles insaturados que
se utilizan de acuerdo con el invento, la cantidad de compues-
to orgánico, con relación a 1 mol de poliol, es de 0,1 a 3,0
moles aproximadamente y preferentemente de 0,30 a 1,5 moles.
30 Los polioles de insaturación relativamente baja pueden también

1 obtenerse mediante la mezcla de un poliol de insaturación
 elevada con un poliol libre de insaturación etilénica. Con
 la utilización de una mezcla de polioles, la cantidad de in-
5 saturación debe bajar en el intervalo indicado. La prepara-
 ción de polioles insaturados utilizados de acuerdo con el in-
 vento se realiza de acuerdo con los procedimientos clásicos,
 tales como los descritos en las patentes de los Estados Unidos
 de América No. 3.275.606 y 3.280.077. Por regla general, es
 necesario que la temperatura de reacción sea de 0 a 130°C.
10 Los catalizadores tanto ácidos, como los ácidos de Lewis,
 como básicos, como los hidróxidos de metales alcalinos, son
 adecuados. Además, puede realizarse una reacción sin catalisis
 a una temperatura de 50 a 200°C. Es evidente que los polioles
 resultantes son mezclas de compuestos y no tienen una estruc-
15 tura molecular única.

 Unos ejemplos representativos de polioles que son
 adecuados para la preparación de los polioles insaturados
 utilizados de acuerdo con el invento son clásicos. Se obtienen
 a menudo por condensación catalítica de un óxido de alquilenos
20 o de una mezcla de óxidos de alquilenos simultánea o sucesi-
 vamente con un compuesto orgánico que comprende por lo menos
 2 átomos de hidrógeno activos como se ha mencionado 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 polialquilenpolieterpolioles,
 los poliuretanos con varios radicales, hidroxilo terminales,
 los policaprolactonapoliésteres con varios radicales hidroxilo
 terminales, los compuestos fosforados polihidroxilados y
30 los productos de adición de óxidos de alquilenos sobre los

1 polietéres polihidroxiados, los poliacetales, los polio-
les y tioles alifáticos, el amoníaco y las aminas, principal-
mente las aminas aromáticas, alifáticas o heterocíclicas,
eventualmente en mezcla. Los productos de adición de óxidos
5 de alquileo sobre compuestos que contienen un número de dos
o más radicales distintos de las clases anteriormente mencio-
nadas son también adecuadas, así como lo son los aminoalcoho-
les que comprenden un radical amino y un radical hidroxilo.
Igualmente, es posible utilizar los productos de adición de
10 óxidos de alquileo sobre compuestos que contienen un radical
tiol y un radical hidroxilo, al igual que sobre unos compues-
tos que contienen un radical amino y un radical tiol. Por
regla general, el peso equivalente de los polioles es de 500
a 20.000 y preferentemente de 1.000 a 5.000.

15 Cualquier poliéster hidroxilado apropiado es adecua-
do, como lo son los obtenidos de los ácidos policarboxílicos
y de los alcoholes polihidroxiados. Es posible utilizar
cualquier ácido policarboxílico adecuado, como el ácido oxá-
lico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutá-
rico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico,
20 el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido brasilico, el
ácido tápsico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido
glutacónico, el ácido α -hidromucónico, el ácido β -hidromucó-
nico, el ácido α -butil- α -etilglutárico, el ácido d - β -dietil-
succínico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el
25 ácido hemimelítico y el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.
Es posible utilizar cualquier alcohol polihidroxiado adecua-
do tanto de carácter alifático como de carácter aromático,
como el etilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,2-propilen-
glicol, el 1,4-butilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el 1,2-
30 glicol, el 1,4-butilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el 1,2-

1 butilenglicol, el 1,5-pentanodiol, el 1,4-pentanodiol, el
1,3-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el
glicerol, el 1,1,1-trimetilolpropano, el 1,1,1-trimetiloetano,
5 el hexano-1,2,6-triol, el α -metilglucosido, el pentaeritritol
y el sorbitol. Por "alcohol polihidroxiado", se entienden
igualmente los compuestos que se derivan del fenol, como el
2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, denominado corrientemente
Bisfenol A.

Es posible utilizar cualquier polialquilen-polieter-
10 poliol apropiado como producto de 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 polihidroxiado tal como
los anteriormente mencionados para la preparación de los po-
15 liésteres hidroxiados. Puede utilizarse cualquier óxido de
alquileno adecuado, como lo son el óxido de etileno, el óxido
de propileno, el óxido de butileno, el óxido de amileno, ade-
más de los copolímeros heterogeneos o en 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 epiclorhidrina,
y los óxidos de aralquileno, como el óxido de estireno. Los
polialquilen-polieterpolioles pueden comprender radicales
25 hidroxilo primarios o secundarios y, preferentemente, son
poliéteres obtenidos de óxidos de alquileno de 2 a 6 átomos
de carbono tales como los polioxi-etilenglicoles, los polioxi-
propilenglicoles y los polioxi-butilenglicoles. Los polialqui-
len-polieterpolioles pueden obtenerse por cualquier procedi-
30 miento conocido, por ejemplo el descrito por Wurtz en 1859

1 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 principalmente los productos
5 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 equivalente de 250 a 5.000.

Unos politioéteres polihidroxiados apropiados que
10 pueden condensarse con los óxidos de alquileo son principal-
mente el producto de condensación del tiodiglicol o el pro-
ducto de reacción de un alcohol dihidroxilado, tal como uno
de los anteriormente mencionados para la síntesis de los po-
liésteres hidroxiados, con cualquier otro tioeterglicol apro-
15 piado.

El poliéster hidroxiado puede también ser un polies-
teramida tal como el que se obtiene por adición de una cierta
cantidad de amina o de aminoalcohol a los reactivos que sir-
ven para la preparación de este poliéster. De este modo, se
20 pueden obtener poliésteramidas por condensación de un amino-
alcohol tal como la etanolamina con los ácidos policarboxili-
cos mencionados anteriormente, o bien pueden prepararse con
ayuda de los mismos reactivos que los empleados para formar
el poliéster hidroxiado, formándose solamente una parte de
25 los reactivos por una diamina tal como la etilendiamina.

Los compuestos fosforados polihidroxiados que se
pueden utilizar son principalmente los compuestos menciona-
dos en la patente de los Estados Unidos de América No. 3.639.542
Los compuestos fosforados polihidroxiados preferidos se ob-
30 tienen a partir de óxidos de alquileo y de ácidos del fósforo

1 con una equivalencia en P_2O_5 de 72 a 95% aproximadamente.

Unos poliacetales adecuados que pueden ser condensados con óxidos de alquileo son principalmente los productos de la reacción del formaldehído o de otro aldehído adecuado
5 con un alcohol dihidroxilado o un óxido de alquileo tal como los mencionados anteriormente.

Unos tioles alifáticos apropiados que pueden ser condensados con óxidos de alquileo son principalmente los alcanotioles que comprenden por lo menos dos radicales tiol
10 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 alquinotioles, como el 3-hexin-1,6-ditiol.

Unas aminas apropiadas que pueden condensarse con
15 óxidos de alquileo son principalmente las aminas aromáticas, como la anilina, la o-cloroanilina, la p-aminoanilina, la 1,5-diaminonaftaleno, la metilendianilina, los productos de condensación de la anilina y del formaldehído y el 2,4-diaminotolueno, además de las aminas alifáticas, como la metil-
20 amina, la triisopropanolamina, la etilendiamina, la 1,3-propilendiamina, la 1,4-butilendiamina y la 1,3-butilendiamina.

De acuerdo con el invento, concentraciones relativamente pequeñas en insaturación, menos de un mol por mol de
25 poliol, pueden ser ventajosas. En otras palabras, cada molécula de poliol no debe llevar insaturación. Por consiguiente, es posible preparar polioles escasamente insaturados mediante mezcla de pequeñas cantidades de polioles altamente insaturados, por ejemplo 1 mol o más, con polioles sensiblemente libres de insaturación. El poliol insaturado no se deriva
30 necesariamente del mismo poliol que el del esencialmente

1 libre de insaturación. Por el contrario, a menudo se ha reve-
lado ventajoso utilizar un poliol insaturado de peso molecu-
lar considerablemente superior. Es importante recordar que
cuando se utiliza de acuerdo con el invento una mezcla de un
5 poliol insaturado y de un poliol saturado, los dos polioles
deben ser mutuamente compatibles, es decir que, por ejemplo,
deben utilizarse polioles con elevado contenido en radicales
oxipropileno con polioles insaturados de elevado contenido
en radicales oxipropileno. En la utilización de una mezcla
10 de polioles, la cantidad de poliol insaturado es a menudo
del 5 al 100% y preferentemente del 5 al 50% del peso de esta
mezcla de polioles.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento
del invento se lleva a cabo en presencia de un alquilmcaptano
15 como agente de transferencia de cadena. Por regla ge-
neral, la cantidad de alquilmcaptano es del 0,1 al 2% aproxi-
madamente del peso del monómero vinílico de acuerdo con el
invento. Los alquilmcaptanos cuyo radical alquilo tiene de
1 a 20 átomos de carbono son adecuados para los fines del
20 invento. Ejemplos de tales mercaptanos son el etilmcaptano,
el propilmcaptano, el butilmcaptano, el hexilmcaptano,
el octilmcaptano, el decilmcaptano, el dodecilmcaptano,
el tetradecilmcaptano, el cetilmcaptano y el estearilm-
captano.

25 La polimerización conforme al invento puede realizarse
de distintos modos. Como la polimerización se lleva a cabo por
debajo de los 100°C, todos los reactivos se introducen en un
reactor el cual se calienta seguidamente, según una forma de
realización preferida del invento. Eventualmente, la reacción
30 puede realizarse con adición simultánea del monómero y del

1 catalizador al poliol a una velocidad constante y regular.
Igualmente, una parte del catalizador, del agente de trans-
5 ferencia de cadena y del monómero puede dispersarse en una
parte del poliol y esta mezcla puede introducirse en un reac-
tor que contiene el resto de los reactivos, del catalizador y
del agente de transferencia de cadena. Además, el catalizador,
el agente de transferencia de cadena y el monómero pueden
mezclarse eventualmente con una parte del poliol con ayuda
de un mezclador y esta mezcla puede introducirse entonces en
10 un recipiente de reacción que contiene el resto del poliol.

De acuerdo con otra forma de realización del invento,
las dispersiones de copolímeros injertados anteriormente men-
cionadas se utilizan para la preparación de poliuretanos y
en particular de poliuretanos expandidos. Los poliuretanos
15 obtenidos acusan una notable mejora de la resistencia a las
cargas y de la resistencia a la tracción sin degradación sen-
sible de sus demás propiedades físicas. Estos poliuretanos
se obtienen por lo general por reacción de dispersiones de
copolímeros injertados con un poliisocianato orgánico, even-
20 tualmente en presencia de un suplemento de compuestos poli-
hidroxilados y de agentes de alargamiento de cadena, de cata-
lizadores, de agentes tensioactivos, de estabilizantes, de
poróforos, de cargas y de pigmentos. Unos procedimientos ade-
cuados para la preparación de poliuretanos celulares se pro-
25 porcionan en la patente de los Estados Unidos de América
rehabilitada No. 24.514 que hace mención igualmente del equipo
necesario para este fin. Cuando se añade agua como poróforo,
es posible utilizar un exceso correspondiente de isocianato
para la reacción con el agua produciendo el dióxido de car-
30 bono. También es posible preparar los poliuretanos mediante

1 un procedimiento con prepolímero, según el cual se hace
reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico, en una pri-
mera etapa, con el poliol del invento para obtener un prepo-
límico de radicales isocianato libres, que se hace reaccionar
5 a continuación, en una segunda etapa, con el agua para obtener
el polímero expandido. En variante, los diversos reactivos
pueden hacerse reaccionar en una etapa de acuerdo con el pro-
cedimiento en un tiempo de producción de poliuretanos. Además,
es posible substituir el agua por hidrocarburos de bajo punto
10 de ebullición, como el pentano, el hexano, el heptano, el
penteno y el hepteno, compuestos azoicos, como el azo-hexa-
hidrobenzodinitrilo, hidrocarburos halogenados, como el di-
clorodifluormetano, el triclorofluormetano, el diclorodifluor-
etano, el cloruro de vinilideno y el cloruro de metileno como
15 poróforos.

Unos poliisocianatos orgánicos que pueden utilizarse
son principalmente los poliisocianatos aromáticos, alifáticos
y cicloalifáticos, al igual que sus combinaciones. Unos ejem-
plos de ellos son los diisocianatos tales como el 1,3-diiso-
20 cianatobenceno, el 2,4-diisocianatotolueno y/o el 2,6-diiso-
cianatotolueno, el 1,4-diisocianatobutano, el 1,6-diisociana-
tohexano, el 1,4-diisocianatociclohexano, los isómeros diiso-
cianatohexahidrotoluenos, el 1,5-diisocianatonaftaleno, el
2,4-diisocianato-1-metoxibenceno, el 4,4'-diisocianatodife-
25 nilmetano, el 4,4'-diisocianatobifenilo, el 4,4'-diisocianato-
3,3'-dimetoxibifenilo, el 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildife-
nifenilo y el 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilmetano; los
trisisocianatos, como el 4,4',4''-trisisocianatotrifenilmetano,
los polimetilen-polifenilisocianatos y el 2,4,6-trisisocianato-
30 tolueno, además de los tetraisocianatos, como el 2,2',5,5'-
tetraisocianato-4,4'-dimetildifenilmetano. El diisocianatoto-

1 lueno, el 4,4'-diisocianatodifenilmetano y los polimetilen-
polifenilisocianatos son particularmente útiles debido a sus
propiedades y la facilidad de obtenerlos.

5 También es posible utilizar según el invento poliiso-
cianatos brutos, como el diisocianatotolueno bruto resultante
de la fosgenación de una mezcla de diaminotoluenos o el diisociana-
todifenilmetano bruto que se obtiene por fosgenación de la
difenilmetildiamina bruta. Los isocianatos brutos o inalte-
rados preferidos se mencionan en la patente de los Estados
10 Unidos de América No. 3.215.652.

Como ya se ha indicado, las dispersiones de copolí-
meros injertados se utilizan preferentemente con otro com-
puesto polihidroxilado de tipo corriente. Los diversos com-
puestos polihidroxilados descritos anteriormente para la pre-
paración de las dispersiones de copolímeros injertados del
15 invento pueden utilizarse con los polioles insaturados para
la preparación de las composiciones de poliuretanos objeto
de la invención.

Agentes de alargamiento de cadena que pueden utilizar-
20 se para la preparación de las composiciones de poliuretanos
del invento son principalmente los compuestos que comprenden
por lo menos dos radicales funcionales que llevan átomos de
hidrógeno activos, como el agua, la hidrazina, las diaminas
primarias y secundarias, los aminoalcoholes, los aminoácidos,
25 los hidroxiácidos, los glicoles y sus mezclas. Una clase pre-
ferida de agentes de alargamiento de cadena comprenden agua
y las diaminas primarias y secundarias que reaccionan más
fácilmente con el prepolímero que con el agua, así como suce-
de con la fenilendiamina, la 1,4-ciclohexano-bis(metilamina),
30 la etilendiamina, la N,N'-di-(2-hidroxi-propil)etilendiamina,

1 la piperazina, la dietilentriamina, la N(2-hidroxi-propil)etilen
 diamina, la 2-metilpiperazina, la morfolina y el dodecahidro-
 1,4,7,9b-tetraazafenaleno.

 Es posible utilizar cualquier catalizador apropiado
5 principalmente aminas terciarias, por ejemplo la trietilendia-
 mina, la N-metilmorfolina, la N-etilmorfolina, la dietileta-
 nolamina, la N-copramorfolina, la 1-metil-4-dimetilaminoetil-
 piperazina, la 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, la N-dimetil-
 N'-metilisopropilpropilendiamina, la N,N-dietil-3-dietilamino-
10 propilamina, la dimetilbencilamina, etc. Otros catalizadores
 apropiados son, por ejemplo, los compuestos de estaño, como
 el cloruro estañoso, las sales de estaño ácidas carboxílicas,
 como el di-2-etilhexoato de dibutilestaño, los alcoholatos
 de estaño, como el octoato estañoso, además de otros diversos
15 compuestos organometálicos tales como los mencionados en la
 patente de los Estados Unidos de América No. 2.846.408.

 Un agente humectante o agente tensioactivo es neces-
 sario generalmente para la preparación de un poliuretano ex-
 pandido de alta calidad conforme al invento porque, en su
20 ausencia, el polímero expandido se aplasta o contiene célu-
 las irregulares altamente voluminosas. Numerosos agentes hu-
 mectantes se han mostrado satisfactorios. Se prefieren los
 agentes humectantes y tensioactivos no iónicos. Entre estos,
 los agentes tensioactivos no iónicos resultantes de la adi-
25 ción secuenciada del óxido de propileno, y luego del óxido
 de etileno sobre propilenglicol, al igual que las organosi-
 liconas sólidas y líquidas se han mostrado particularmente
 favorables. Otros agentes tensioactivos útiles, aunque no
 preferidos, son los éteres polietilenglicólicos de alcoholes
30 de cadena larga, las sales de aminas terciarias o de alquilol-

1 aminas de ésteres sulfúricos ácidos de radicales alquilo largos, de ácidos alquilsulfónicos y de ácidos alquilarilsulfónicos.

5 Los siguientes ejemplos, en los cuales las partes son en peso, salvo indicación contraria, ilustran el invento. Las propiedades físicas de los poliuretanos están determinadas según los ensayos ASTM dados a continuación:

	Resistencia a la tracción	D-412
	Alargamiento	D-412
10	Desgarre en hendidura	D-470
	Deformación permanente en compresión	D-395
	Deformación en compresión	D-1564

EJEMPLOS 1 A 9.-

(A) Preparación de un polieteresterpoliol insaturado

15 En un autoclave de acero inoxidable provisto de un termómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositivos de entrada y un intercambiador de calor, se introducen 4.800 partes de un poliol con un peso molecular de 4.800 que se obtiene por reacción del óxido de etileno sobre el producto de condensación del óxido de propileno con el glicerol y el propilenglicol (con una relación molar del glicerol al propilenglicol de 3,2:1) y con un contenido en óxido de etileno del 13% del peso del poliol y un índice de hidroxilo de 35. La carga se purga con nitrógeno y se calienta a 175°C.

20 Bajo agitación continua, se añaden 98 partes de anhídrido maleico a la carga que se mantiene a 175°C durante 15 minutos. A continuación se añaden gradualmente 264 partes de óxido de etileno en 2 horas a la mezcla de reacción. Al término de la adición del óxido, se mantiene la mezcla de reacción a 175°C

25 durante 7 horas al término de las cuales se enfria la misma

30

1 a 25°C y se retira del autoclave. Del producto de reacción
se elimina el óxido de etileno no reaccionado a 100°C durante
1 hora bajo una presión inferior a 10 mm de mercurio. El pro-
ducto, que es un líquido amarillo oro claro, tiene un índice
5 hidroxilo de 35,3, un índice ácido de 0,3, un índice de refrac-
ción a 25°C de 1,4547 y una viscosidad Brookfield de 1.420
centipoises a 25°C.

(B) Preparación de dispersiones de copolímeros injertados.

10 Se prepara como se describe a continuación una serie
de dispersiones de copolímeros injertados. En un recipiente de
reacción provisto de los accesorios indicados anteriormente
se introduce el poliesteresterepoliol insaturado preparado en
(A) y denominado a continuación "poliol I", un poliol satura-
do denominado a continuación "poliol A" con un peso molecular
15 de 4.800 que se obtiene por condensación de óxido de etileno
en los extremos de la molécula del producto de adición del
óxido de propileno con el glicerol y el propilenglicol (con
una relación molar del glicerol al propilenglicol de 3,2:1)
y con un contenido en óxido de etileno del 13% aproximadamen-
te del peso del poliol, de azobis(isobutironitrilo), de n-
20 dodecilmercaptano y de diversos monómeros vinílicos. Se hace
barbotear el nitrógeno en la carga durante 20 minutos aproxi-
madamente, y a continuación se calienta la misma a 80°C aproxi-
madamente. Después de 10 minutos aproximadamente, la solución
25 inicialmente transparente se hace opaca y la liberación de
calor por la polimerización exotérmica es suficiente para
mantener la temperatura de reacción cerca de los 80°C. La
mezcla de reacción se mantiene a 80°C durante 4 horas aproxi-
madamente, luego se la libera de los constituyentes voláti-
30 les durante 20 minutos a 80°C bajo una presión inferior a

1 5 mm de mercurio. La tabla I dada a continuación menciona la naturaleza de los reactivos, sus cantidades y el aspecto de las dispersiones de copolímeros injertados así obtenidas.

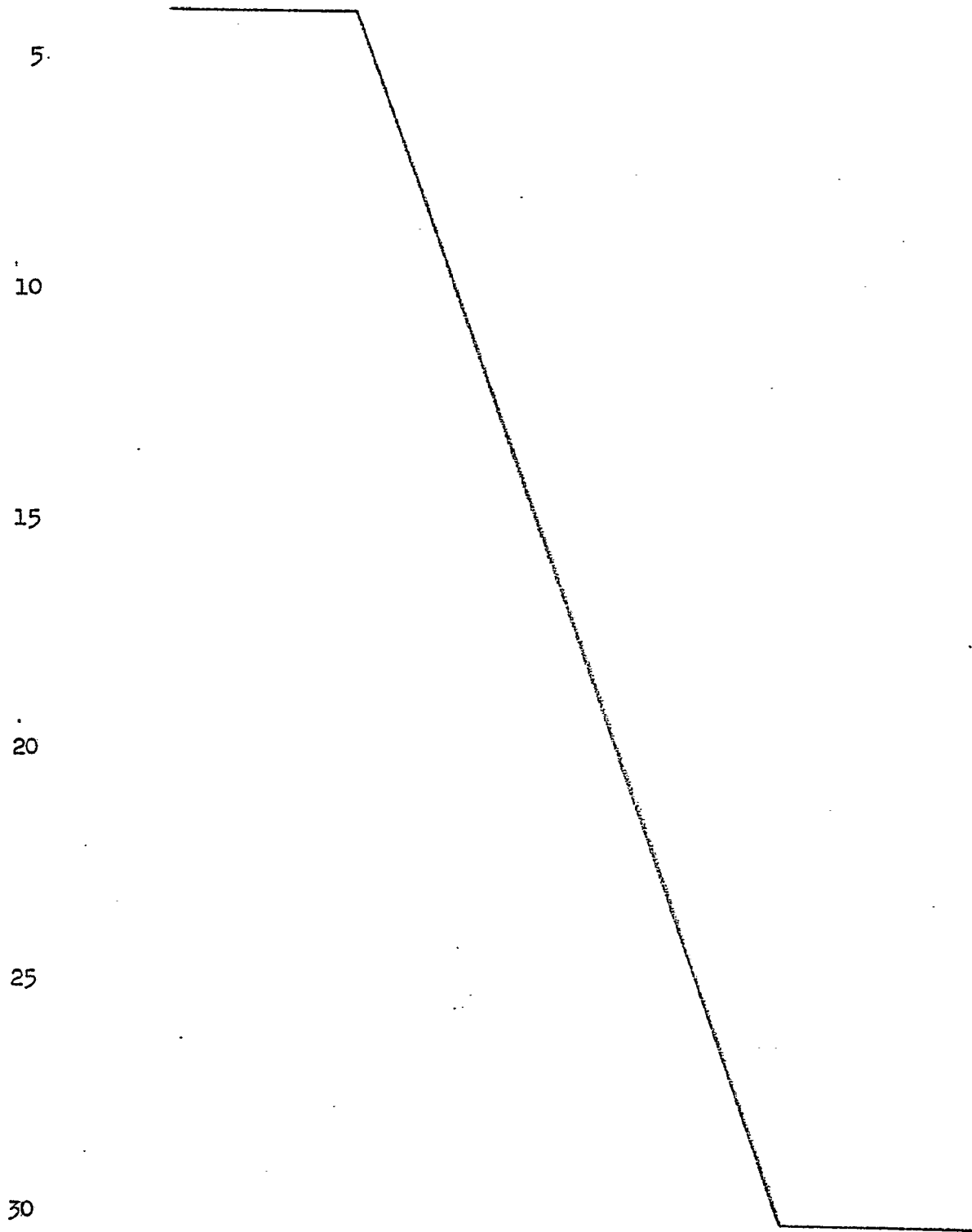


TABLA I

Ejem- plo.	Poliol I partes	Poliol A partes	Monómero vinílico, partes				Cataliza- dor partes	DDM partes	Dispersión de copolímeros injertados	
			Est	ACN	Cl ₂ V	AcV			Viscosidad cp	Aspecto
1	-	100	12,5	12,5	-	-	0,125	0,25	-	pasta
2	10	90	12,5	12,5	-	-	0,125	0,25	5.600	Dispersión estable blanca
3	25	75	12,5	12,5	-	-	0,125	0,25	2.215	Dispersión estable blanca
4	25	75	12,5	-	12,5	-	0,125	0,25	1.376	Dispersión estable clara
5	50	50	12,5	12,5	-	-	0,125	0,25	2.090	Dispersión estable blanca
6	25	75	15	10	-	-	0,062 ^{***}	0,125	no deter- minada.	Dispersión estable blanca
7	25	75	-	-	-	28,5	0,15	0,25	1.740	Dispersión estable clara
8	25	75	15	10	-	5	0,15	0,3	2.130	Dispersión estable blanca
9	25	75	-	-	20	5	0,250	0,20	2.120	Dispersión castaño claro nítido.

Est = Estireno

ACN = Acrilonitrilo

Cl₂V = Cloruro de vinilideno

AcV = Acetato de vinilo

DDM = Dodecilmecaptano.

* = El polirol es un producto de adición del
óxido de propileno sobre glicerol (P.M. = 3000)

** = El catalizador es el peróxido de benzoilo.

TABLA I

Ejem- plo.	Poliol I partes	Poliol A partes	Monómero vinílico, partes				Catal- dor part
			Est	ACN	Cl ₂ V	AcV	
1	-	100	12,5	12,5	-	-	0,1
2	10	90	12,5	12,5	-	-	0,1
3	25	75	12,5	12,5	-	-	0,1
4	25	75	12,5	-	12,5	-	0,1
5	50	50	12,5	12,5	-	-	0,1
6	25	75 *	15	10	-	-	0,0
7	25	75	-	-	-	28,5	0,1
8	25	75	15	10	-	5	0,1
9	25	75	-	-	20	5	0,2

Est = Estireno

ACN = Acrilonitrilo

Cl₂V = Cloruro de vinilideno

AcV = Acetato de vinilo

DDM = Dodecilmercaptano.

*

**

TABLA I

vinilico, partes			Catalizador partes	DDM partes	Dispersión de copolímeros injertados	
AN	Cl ₂ V	AcV			Viscosidad cp	Aspecto
,5	-	-	0,125	0,25	-	pasta
,5	-	-	0,125	0,25	5.600	Dispersión estable blanca
,5	-	-	0,125	0,25	2.215	Dispersión estable blanca
-	12,5	-	0,125	0,25	1.376	Dispersión estable clara
,5	-	-	0,125	0,25	2.090	Dispersión estable blanca
-	-	-	0,062 ^{xxx}	0,125	no deter- minada.	Dispersión estable blanca
-	-	28,5	0,15	0,25	1.740	Dispersión estable clara
-	-	5	0,15	0,3	2.130	Dispersión estable blanca
-	20	5	0,250	0,20	2.120	Dispersión castaño claro nítido.

* = El poliol es un producto de adición del óxido de propileno sobre glicerol (P.M.= 3000)

xxx = El catalizador es el peróxido de benzoilo.

1 EJEMPLOS 10 A 21.-

(A) Preparación de un polieteresterpoliol insaturado.

5 En un reactor provisto de los accesorios indicados en el ejemplo 1, se introducen 73,5 partes de anhídrido maleico y 5.050 partes de un poliol con un peso equivalente de 2,240 que se obtiene por condensación de óxido de etileno en los extremos de la molécula de un producto de adición del óxido de propileno con el trimetilolpropano y con un contenido en óxido de etileno del 15% del peso del poliol y un índice de hidroxilo de 25. Siguiendo las operaciones como en el 10 ejemplo 1, se añaden 198 partes de óxido de etileno a la carga a 175°C en 2 horas. La mezcla de reacción se mantiene a 175°C durante 11 horas, luego se enfria la misma a 25°C y se retira del recipiente. Del producto de reacción se eliminan los constituyentes volátiles a 100°C durante 1 hora bajo 15 una presión inferior a 10 mm de mercurio. El producto es un líquido claro con un índice hidroxilo de 12,5, un índice de ácido de 0,08 y una viscosidad Brookfield de 1,490 a 25°C.

(B) Preparación de dispersiones de copolímeros injertados.

20 Se prepara una serie de dispersiones de copolímeros injertados como se ha descrito en el ejemplo 1. Se introducen los diversos reactivos en un recipiente de reacción y se los calienta a 80 - 85°C. La duración de la reacción es de 4 horas aproximadamente. En todos los casos, el poliol insaturado es 25 el descrito en (A) anteriormente y denominado a continuación "poliol II". Los demás reactivos son un producto de adición del óxido de propileno sobre el glicerol con un peso molecular de 3.000 (poliol B), el n-dodecilmercaptano, el azobis (isobutironitrilo) y diversos monómeros vinílicos. La naturaleza de los reactivos, sus cantidades y el aspecto de las 30

1 dispersiones de copolímeros injertados se mencionan en la tabla II

Ejem- plo.	Poliol II partes	Poliol B partes	Monómero vinílico, partes					AIBN partes	DDM partes	Dispersión de copolímeros injertados	
			Est	ACN	Cl ₂ V	AE	MAM			Fyr	Viscosidad cp
10	10	90	20	5	-	-	-	0,125	0,25	1.300	Dispersión estable blanca
11	25	75	20	5	-	-	-	0,125	0,25	2.000	Dispersión estable blanca
12	25	75	16	9	-	-	-	0,125	0,25	1.900	Dispersión estable blanca
13	25	75	-	-	20	5	-	0,125	0,25	1.320	Dispersión blanca mate
14	25	75	-	-	20	5	3,8	0,125	0,25	1.200	Dispersión blanca mate
15	25	75	-	-	20	-	2,5	0,125	0,25	1.240	Dispersión estable blanca
16	10	90	-	-	20	-	2,5	0,125	0,125	930	Dispersión estable blanca
17	5	95	20	5	-	-	0,15	0,15	0,15	1.285	Dispersión estable blanca
18	10	90	20	5	-	-	0,15	0,15	0,08	2.325	Dispersión estable blanca
19	10	90	25	-	-	-	-	0,125*	0,1	-	Dispersión estable blanca
20	10	90 ^{xxx}	15	10	-	-	-	0,125	0,25	2.325	Dispersión estable blanca
21	10	90 ^{xxx}	20	5	-	-	-	0,125	0,09 ^{xxxx}	6.550	Dispersión estable blanca
AE	Acrilato de etilo										
MAM	Metacrilato de metilo										
Fyr	Vinilfosfonato de bis (β-cloroetilo)										
AIBN	Azobisisobutiromitrilo										

* = Peróxido de benzilo

xxx = Poliol A definido en el ejemplo 1

xxxx = n-Octilmercaptano.

1 dispersiones de copolímeros injertados se mencionan en la
 tabla II

TABLA II

5

10

15

20

Ejem- plo.	Poliol II partes	Poliol B partes	Monómero vinílico, partes						AIBN parte
			Est	ACN	Cl ₂ V	AE	MAM	Fyr	
10	10	90	20	5	-	-	-	-	0,125
11	25	75	20	5	-	-	-	-	0,125
12	25	75	16	9	-	-	-	-	0,125
13	25	75	-	-	20	5	-	-	0,125
14	25	75	-	-	20	5	-	3,8	0,125
15	25	75	-	-	20	-	5	2,5	0,125
16	10	90	-	-	20	-	5	2,5	0,125
17	5	95	20	5	-	-	-	0,15	0,15
18	10	90	20	5	-	-	-	0,15	0,15
19	10	90	25	-	-	-	-	-	0,125
20	10	90 ^{xx}	15	10	-	-	-	-	0,125
21	10	90 ^{xxx}	20	5	-	-	-	-	0,125

AE = Acrilato de etilo
 MAM = Metacrilato de metilo
 Fyr = Vinilfosfonato de bis (β-cloroetilo)
 AIBN = Azobis(isobutironitrilo)

25

30

x = Peróxido de benzoilo
 xx = Polirol A definido en el ejemplo 1
 xxx = n-Octilmercaptano.

mencionan en la

TABLA II

Copolímero vinílico, partes				AIBN partes	DDM partes	Dispersión de copolímeros injertados	
CL ₂ V	AE	MAM	Fyr			Viscosidad cp	Aspecto
-	-	-	-	0,125	0,25	1.300	Dispersión estable blanca
-	-	-	-	0,125	0,25	2.000	Dispersión estable blanca
-	-	-	-	0,125	0,25	1.900	Dispersión estable blanca
20	5	-	-	0,125	0,25	1.320	Dispersión blanca mate
20	5	-	3,8	0,125	0,25	1.200	Dispersión blanca mate
20	-	5	2,5	0,125	0,25	1.240	Dispersión estable blanca
20	-	5	2,5	0,125	0,125	930	Dispersión estable blanca
-	-	-	0,15	0,15	0,15	1.285	Dispersión estable blanca
-	-	-	0,15	0,15	0,08	2.325	Dispersión estable blanca
-	-	-	-	0,125 ³⁰	0,1	-	Dispersión estable blanca
-	-	-	-	0,125	0,25	2.325	Dispersión estable blanca
-	-	-	-	0,125	0,09 ³⁰	6.550	Dispersión estable blanca

(β-cloroetilo)
lo)

1 ejemplo 1

1 EJEMPLO 22.

Preparación de una dispersión de copolímero injertado

En un reactor provisto de los accesorios mencionados en el ejemplo anterior, se introducen 400 partes de poliol II, 80 partes de estireno, 20 partes de acrilonitrilo, 0,50 partes de azobis(isobutironitrilo) y 0,50 partes de n-dodecilmercaptopano. Bajo una corriente de nitrógeno, se calienta el reactor a 80°C y la reacción se continua a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 6 horas. El producto de reacción se enfria hasta la temperatura ambiente, y a continuación se eliminan los constituyentes volátiles a 80°C durante 1 hora bajo una presión inferior a 5 mm de mercurio. La dispersión de copolímero injertado estable resultante es un líquido blanco que tiene una viscosidad Brookfield de 7.070 centipoises a 25°C.

15 EJEMPLO 23.

(A) Preparación de un polieteresterpoliol insaturado.

En un autoclave de acero inoxidable provisto de un termómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositivos de entrada y un intercambiador de calor, se introducen 5.009 partes (o sea 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 de potasio. La carga se purga con nitrógeno y se calienta a 103°C. Bajo agitación continua, se añaden entonces 245 partes (2,5 moles) de anhídrido maleico a la carga que se mantiene a 103°C durante 15 minutos. A continuación se añaden 290 partes, es decir 5,0 moles, de óxido de propileno gradualmente a la mezcla de reacción en 2 horas 30 minutos. Al término de la adición del óxido, se mantiene la mezcla de reacción a 103°C durante 15 minutos, al término de los cuales se enfria la mezcla de reac-

1 ción a 30°C y se retira del autoclave. El producto de reacción
se trata con un agente adsorbente, se elimina el catalizador
por filtración y se elimina el óxido de propileno no reaccio-
5 nado a 100°C durante 1 hora bajo una presión inferior a 10 mm
de mercurio. El producto denominado a continuación "poliol III"
es un líquido amarillo oro claro con un índice 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.

10 (B) Preparación de unadispersión de copolímero injertado

En un reactor provisto de los accesorios indicados
anteriormente, se introducen 25 partes del polieteresterpoliol
preparado en (A) citado anteriormente, 75 partes del poliol
(B) de los ejemplos anteriores, 12,5 partes de estireno, 12,5
15 partes de acrilonitrilo, 0,125 partes de azobis(isobutironitri-
lo) y 0,25 partes de dodecilmercaptano. La carga se calienta
a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. Del
producto de reacción, se eliminan seguidamente los constituyen-
tes volátiles durante 30 minutos a 100°C bajo una presión in-
20 ferior a 10 mm de mercurio. El producto de reacción, despro-
visto de los constituyentes volátiles, es una dispersión lí-
quida homogénea blanca con una viscosidad Brookfield de 4.540
centipoises a 25°C.

EJEMPLO 24.

25 (A) Preparación de un polieterpoliol insaturado

En un autoclave de acero inoxidable provisto de un
termómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositi-
vos de entrada y un intercambiador de calor, se introducen
375 partes de un poliol con un peso molecular de 325 obtenido
30 por condensación de 4 moles de óxido de propileno con 1 mol

1 de glicerol en presencia de hidróxido de potasio. La carga
se purga con nitrógeno y se calienta a 105°C. Bajo agitación
continua, se añaden a la mezcla de reacción gradualmente en
10 horas una mezcla de 4.438 partes de óxido de propileno y
5 127 partes (o sea 1 mol por mol de producto) de eter glicídico de alilo. Al término de la adición de los óxidos, se mantiene la mezcla de reacción a 105°C durante 4 horas. Seguidamente se añaden 870 partes de óxido de etileno a 105°C en 30 minutos. Al término de la adición, se mantiene la mezcla de reacción a 105°C durante una hora más. La mezcla de reacción se enfría a 30°C y se retira del autoclave. La mezcla de reacción se trata con ayuda de un agente adsorbente, se filtra la misma para eliminar el catalizador y se eliminan los constituyentes volátiles a 100°C durante 1 hora bajo una presión inferior a 5 mm de mercurio. El producto, denominado a continuación "poliol IV", es un líquido incoloro claro con un índice hidroxilo de 37 y un índice de ácido de 0,015.

15 (B) Preparación de una dispersión de copolímero injertado.

20 Se prepara una dispersión de copolímero injertado como en los ejemplos anteriores mediante los reactivos dados a continuación cuyas cantidades se indican igualmente.

	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
	Poliol IV	300
	Estireno	60
25	Acrilonitrilo	15
	Azobis(isobutironitrilo)	0,38
	n-Dodecilmercaptano	0,38

30 La reacción se efectúa en 5 horas a 90°C. El producto obtenido es una dispersión estable blanca con una viscosidad Brookfield de 1.930 centipoises a 25°C.

1 EJEMPLO 25.

(A) Preparación de un polieteresterpoliol insaturado

5 En un autoclave de acero inoxidable provisto de un
termómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositivos
de entrada y un intercambiador de calor, se introducen 436
partes de un poliol con un peso molecular de 408 obtenido
por reacción de 5 moles de óxido de propileno sobre un mol de
2-buteno-1,4-diol en presencia de hidróxido de potasio. La
carga se purga con nitrógeno y se calienta a 105°C. Bajo agi-
tación continua, se añaden a la carga 4.328 partes de óxido
de propileno en 8 horas que se mantiene a 105°C. Al término
de la adición del óxido de propileno, se hace reaccionar la
mezcla durante 6 horas a 105°C. A continuación se añaden a
la misma gradualmente en dos horas 1.043 partes de óxido de
15 etileno. Después de la adición del óxido de etileno, la mez-
cla de reacción se mantiene a 105°C durante 1 hora, al térmi-
no de la cual la mezcla de reacción se enfría a 30°C y se re-
tira del autoclave antes de tratarla con ayuda de un agente
adsorbente. Del producto de reacción se elimina el óxido de
propileno no reaccionado durante 30 minutos a 100°C bajo una
20 presión inferior a 10 mm de mercurio. El producto, denominado
a continuación "poliol V", es un líquido amarillo oro claro
con un índice hidroxilo de 30,3, un índice de ácido de 0,01,
un índice de refracción a 25°C de 1,4545 y una viscosidad
25 Brookfield de 850 centipoises a 25°C.

(B) Preparación de una dispersión de copolímero injertado.

Se prepara una dispersión de copolímero injertado como
en los ejemplos anteriores con ayuda de los reactivos dados
a continuación, cuyas cantidades se indican igualmente.

1	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
	Poliol V	300
	Estireno	60
	Acrilonitrilo	15
5	Azobis(isobutironitrilo)	0,38
	n-Dodecilmercaptano	0,38

La reacción se efectua en 6 horas a 90°C. El producto resultante es una dispersión estable blanca con una viscosidad Brookfield de 4.910 centipoises a 25°C.

10 EJEMPLO 26.

Preparación de dispersiones de copolímeros injertados con adición continua

En un reactor, provisto de los accesorios mencionados en el ejemplo 1, se introducen 650 partes de poliol B, 50 partes de poliol II, 20 partes de estireno, 5 partes de acrilonitrilo, 0,5 partes de azobis(isobutironitrilo) y 0,5 partes de n-dodecilmercaptano. Bajo vigorosa agitación y manteniendo una corriente de nitrogéno, se calienta la carga a 90°C. Se añade una corriente de una mezcla de 45 partes de acrilonitrilo y 180 partes de estireno y una corriente de 1,0 partes de azobis(isobutironitrilo) y 1,0 partes de n-dodecilmercaptano en 50 partes de poliol II y 250 partes de poliol B en un mezclador estático KENICS y la nueva mezcla se introduce de forma continua en la carga en 90 minutos a 90°C. Al término de la adición, se mantiene la mezcla de reacción a 90°C durante 60 minutos. Se elimina entonces de la mezcla de reacción los constituyentes volátiles durante 1 hora a 100°C bajo una presión inferior a 5 mm de mercurio. El producto de reacción, desprovisto de los constituyentes volátiles, es una dispersión líquida blanca homogénea con una viscosidad Bro-

1 okfield de 1.200 centipoises a 25°C y un índice hidroxilo de 45.

EJEMPLO 27

(A) Preparación de polieteresterpolioles insaturados.

5 En un reactor provisto de los accesorios mencionados en los ejemplos anteriores, se introducen 122 partes de diisocianatotolueno y 0,15 partes de dilaurato de dibutilestaño. Bajo vigorosa agitación y manteniendo una corriente de nitrógeno, se calienta la carga a 65°C y se añade entonces a la
10 misma 115 partes de metacrilato de hidroxipropilo en una hora manteniendo la temperatura de reacción entre 65 y 75°C. Al término de la adición, se deja que continúe la reacción a 65°C durante 30 minutos, luego se enfria la mezcla de reacción a 30°C y se retira del reactor. El producto obtenido es un
15 líquido ambar claro. En un reactor se introducen 32 partes de este líquido ambar y 600 partes de un polioliol con un peso equivalente de 2.240 que se obtiene por condensación de óxido de etileno en los extremos de la molécula de un producto de adición de óxido de propileno sobre trimetilolpropano y con
20 un contenido en óxido de etileno del 15% del peso del polioliol y un índice hidroxilo de 25. Los reactivos se agitan a 65°C durante una hora. El producto resultante, que es un líquido claro, se denomina a continuación "polioliol VI". En otro reactor se introducen 16 partes del líquido ambar anteriormente
25 mencionado y 450 partes de un polioliol con un peso molecular de 9.000 que se obtiene por reacción de óxido de etileno con el producto de adición del óxido de propileno sobre etilendiamina y con un contenido en óxido de etileno del 20% en peso aproximadamente. Los reactivos se calientan a 65°C durante
30 una hora. El producto resultante, que es un líquido claro,

1 se denomina a continuación "poliol VII".

(B) Preparación de dispersiones de copolímeros injertados.

Operando como en el ejemplo 1(B), se preparan dos dispersiones de copolímeros injertados con ayuda del poliol VI y del poliol VII anteriormente citado. Los reactivos y sus cantidades se mencionan a continuación.

	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
	Poliol VI o VII	20
	Poliol B	180
10	Estireno	40
	Acrilonitrilo	10
	Azobis(isobutironitrilo)	0,25
	n-Dodecilmercaptano	0,25

En los dos casos, se realiza la reacción a una temperatura de 80 a 90°C durante 6 horas. En el caso del poliol VI, la dispersión de copolímero injertado tiene una viscosidad de 2.350 centipoises. En el caso del poliol VII, la dispersión de copolímero injertado tiene una viscosidad de 1.900 centipoises.

20 EJEMPLO 28.

Se prepara un poliuretano expandido muy elástico por medio del poliol obtenido en el ejemplo 17. La naturaleza de los reactivos, sus cantidades y las propiedades físicas del polímero expandido se mencionan a continuación.

	<u>Reactivos.</u>	<u>Partes.</u>
25	Poliol	300
	Agua	9,0
	Silicona tensioactiva	3,0
	Octoato estañoso	0,7
30	Eter bis(2-N,N-dimetilaminoetilico)	0,33
	Mezcla 80:20 de 2,4-diisocianatotolueno y de 2,6-diisocianatotolueno	113,4

1

Propiedades físicas

	Tiempos de expansión, segundos	102
	Densidad (en el centro), g/litro	29,76
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,244
5	Alargamiento, %	120
	Resistencia al desgarre, kg/25,4 mm	1,271
	Deformación en compresión, kg/cm ²	
	a 25% de deformación	0,065
	a 65% de deformación	0,116
10	Suministro de aire, litros/minuto	1,4
	Deformación permanente en compresión, %	
	a 50% de deformación	6,1
	a 90% de deformación	7,2

15

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

REIVINDICACIONES

20

1. Procedimiento perfeccionado de preparación de dispersiones de copolímeros injertados, según el cual la polimerización se realiza in situ de un monómero vinílico o de una mezcla de estos monómeros en una mezcla de polioles que contienen de 0,1 a 3,0 moles de insaturación por mol de poliol en presencia de un catalizador de radicales libres, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura inferior a los 100°C y en presencia de un agente de transferencia de cadena.

25

30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza en una mezcla de polioles que incluye de 5 a 50 partes en peso de un poliol que comprende de 0,1 a 3,0 moles de insaturación, por mol de poliol, y de 95 a 50 partes en peso de un poliol sensiblemente-

1 libre de insaturación etilénica.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero vinílico es el estireno, el acrilonitrilo, el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo o una
5 mezcla de estos compuestos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de transferencia de cadena es el n-dodecilmercaptano.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 60 a 90°C.
10

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de polioles se prepara haciendo reaccionar un óxido de alquileo con el producto de reacción de 1 a 2 moles de anhídrido maleico sobre 1 mol de un polieterpoliol con un peso equivalente de 1.000 a 5.000.
15

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

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol se obtiene por reacción de un alcohol polihidroxilado que tiene de 2 a 6 radicales hidroxilo por molécula con una mezcla de óxido de propileno y de eter glicidílico de alilo.
20

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE PREPARACION DE DISPERSIONES DE COPOLIMEROS INJERTADOS".
25

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva, que consta de treinta y tres
páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 de enero de 1975

5

BERNARDO UNGRIA

P.P. 

10

15

20

25

30