



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A 1
	21	442.570	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		12-11-75	

PATENTE DE INVENCION

P.- 61.570

C-9783-SP

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	523.474		13-11-74		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN POLIOXIALCOHILEN-POLIOXI-ETILEN-POLIOL NORMALMENTE LIQUIDO"	

71	SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América	

72	INVENTOR (ES)
Carl George Seefried, Jr., Robert Don Whitman y Russell van Cleve	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	



En estos últimos años, los cojines para
asientos fabricados a partir de espumas de poliuretano
de elevada elasticidad han ganado cada vez más amplia
aceptación. Las espumas de poliuretano de dichos co-
5 jines, se fabrican corrientemente haciendo reaccionar
una composición de polímero/poliol y otro poliol con
poliisocianato orgánico en presencia de catalizadores,
un agente de expansión y un tensioactivo de silicona.
Las composiciones de polímero/poliol utilizadas más
10 ampliamente en la producción de dichos poliuretanos
consisten esencialmente en una cantidad principal de
un poliol y una cantidad secundaria de un polímero.
Los polioles de estas composiciones de polímero/poliol
son típicamente polioles de polioxipropileno-polioxietil
15 eno en donde los bloques de polioxietileno bloquean
los extremos de los bloques de polioxipropileno y es-
tán terminados con grupos hidroxilo primarios. Estos po-
lioles tienen por lo general aproximadamente 85 por
ciento en peso de bloques de polioxipropileno y apro-
20 ximadamente 15 por ciento en peso de bloques de po-
lioxietileno y tienen índices de hidroxilo de aproxi-
madamente 34, aproximadamente 2,6 grupos hidroxilo por
molécula y aproximadamente 70 por ciento en moles de
grupos hidroxilos primarios. Los cojines para asientos
25 fabricados de espumas de poliuretano hechas a partir



de formulaciones que contienen dichas composiciones de polímero/poliol tienen destacadas propiedades, particularmente excelentes propiedades de resistencia a la carga.

5 Aunque las espumas de poliuretano antes descritas tienen destacadas propiedades, todavía cabe mejorar sus propiedades, particularmente cuando se destinan a empleo en cojines para asientos que pueden estar sometidos a ciertas condiciones. A modo de ilustración, los cojines para asientos fabricados de tales espumas de poliuretano tienden a presentar un fenómeno conocido como "fatiga estática". Así, cuando un individuo se sienta sobre el cojín durante un período de tiempo prolongado, el cojín tiende a quedar deformado y retener la deformación en algún grado después de haber cesado la carga impuesta por el individuo.

10

15 Como ilustración adicional, los cojines para asientos fabricados a partir de tales espumas de poliuretano tienden a perder sus propiedades deseables de resistencia a la carga en algún grado, cuando se exponen a condiciones de humedad elevada durante períodos de tiempo prolongados.

20

Es un objeto del invento proporcionar composiciones de polímero/poliol mejoradas.

25 Es un objeto adicional de este invento crear



composiciones de polímero/poliol convertibles en poliuretanos que tienen propiedades mejoradas.

5 Es otro objeto adicional de este invento crear composiciones de polímero/poliol convertibles en espumas de poliuretano que son menos susceptibles a la fatiga estática.

10 Es otro objeto de este invento crear composiciones de polímero/poliol convertibles en espumas de poliuretano que tienen propiedades mejoradas de sensibilidad a la humedad.

Es incluso otro objeto de este invento proporcionar poliuretanos mejorados.

Otros objetos de este invento serán evidentes de su descripción que se muestra a continuación.

15 Este invento proporciona nuevas composiciones de polímero/poliol que consisten esencialmente en:

A. Una cantidad principal de un poliol de polioxialcoholeno-polioxietileno normalmente líquido que consiste esencialmente en: (1) bloques de polioxialcoholeno que constan de grupos de oxialcoholeno que contienen
20 al menos 3 átomos de carbono, (2) bloques de polioxietileno que constan de grupos de oxietileno, que bloquean los extremos de dichos bloques de polioxialcoholeno y que están terminados con grupos hidroxilo primarios y (3) el residuo de al menos un iniciador, tenien-
25



do dicho poliol: (a) de 90 a 97 (preferiblemente 93 a 97) por ciento en peso de dichos bloques de polioxialcoholeno y de 10 a 3 (preferiblemente 7 a 3) por ciento en peso de dichos bloques de polioxietileno basados en el peso total de dichos bloques en el poliol, (b) una media de al menos 3,2 (preferiblemente al menos 3,4) de grupos hidroxilos por molécula, (c) un índice de hidroxilo no mayor de 45 y (d) al menos 35 (preferiblemente al menos 50) por ciento de moles de grupos hidroxilos primarios basados en los moles totales de los grupos hidroxilo en el poliol; y

5

10

15

B. Una cantidad menor de un polímero formado polimerizando al menos un monómero etilénicamente no saturado en dicho poliol por polimerización mediante radicales libres, estando dicho polímero en forma de partículas que están dispersadas de modo estable en el poliol.

Este invento proporciona además poliuretanos elastómeros producidos haciendo reaccionar: (I) una nueva composición de polímero/poliol como se ha descrito antes y (II) un poliisocianato orgánico en presencia de (III) un catalizador durante la reacción (I) y (II) para producir el poliuretano.

20

La Figura I muestra una gráfica de la desviación de la carga de indentación (ILD) al 50 por ciento de una espuma de poliuretano de elevada elasti-

25



idad frente al tiempo.

La Figura 2 muestra una gráfica de la fracción de carga retenida (Δ ILD) por una espuma de poliuretano de elevada elasticidad frente al tiempo logarítmico.

La Figura 3 muestra gráficas de la fracción de carga retenida (Δ ILD) por una espuma de poliuretano de "curado en caliente", una espuma de poliuretano de elevada elasticidad (HR) de este invento y una espuma de poliuretano de elevada elasticidad de la técnica anterior frente al tiempo logarítmico.

Los polioles empleados en la producción de las composiciones de polímero/poliol de este invento contienen desde 90 a 97 por ciento en peso de bloques de polioxialcoholeno y desde 10 a 3 por ciento en peso de bloques de polioxietileno. Los bloques de polioxialcoholeno constan de grupos oxialcoholeno que contienen al menos 3 átomos de carbono (por ejemplo, grupos oxipropileno, oxibutileno y/o oxipentileno). Los bloques de polioxietileno bloquean los extremos de los bloques de polioxialcoholeno y están terminados por grupos hidroxilos primarios. Los polioles con cantidades más pequeñas que esta cantidad mínima de dichos bloques de polioxietileno



son difíciles de convertir en espumas de poliuretano usando las formulaciones empleadas convencionalmente para producir espumas de poliuretano de elevada elasticidad, debido evidentemente a que dichos polioles contienen una cantidad insuficiente de grupos hidroxilos primarios. Los grupos de oxietileno terminales proporcionan esencialmente solo grupos hidroxilos primarios mientras que los grupos oxipropileno terminales proporcionan grupos hidroxilos primarios o secundarios en una proporción de aproximadamente 97 a 3. Evidentemente una cantidad insuficiente de grupos hidroxilos primarios, debido a la insuficiencia de los grupos oxietileno terminales, da como resultado un poliol de reactividad insuficiente para permitir un aumento de la viscosidad adecuado en la formulación que forma poliuretano. Por consiguiente, la mezcla de reacción es de viscosidad insuficiente para atrapar el gas empleado por el agente de expansión. Por otro lado, los polioles que tienen un contenido de polioxietileno más elevado que el contenido máximo de polioxietileno de los polioles empleados en el presente invento tienden a dar como resultado espumas de poliuretano cuyas propiedades se deterioran en un grado excesivo durante el envejecimiento en húmedo.

Los polioles empleados en la producción de las



composiciones de polímero/poliol de este invento tienen una media de al menos 3,2 grupos hidroxilos por molécula. Los polioles que tienen menos grupos hidroxilo tienden a tener las mismas propiedades desventajosas que los polioles que tienen una cantidad insuficiente de grupos oxietileno terminales antes señalados (es decir, reactividad insuficiente). En este caso, la reactividad insuficiente es debida al número relativamente pequeño de grupos hidroxilos. Por otra parte, los polioles que tienen menos de 3,2 grupos hidroxilos por molécula tienden a dar como resultado espumas de poliuretano que experimentan fatiga estática en un grado indeseable. Más preferiblemente, los polioles empleados en este invento contienen una media de 3,8 a 4,8 grupos hidroxilos por molécula.

Los polioles empleados en el presente invento se producen haciendo reaccionar un iniciador o mezcla de iniciadores con óxido de propileno para formar un compuesto intermedio de poliol y luego haciendo reaccionar ("protegiendo los extremos de cadenas") el compuesto intermedio de poliol con óxido de etileno. Preferiblemente, se emplea como catalizador en las reacciones un material básico tal como potasio o hidróxido de potasio.

El número medio mínimo de grupos hidroxilos



por molécula en los polioles empleados en este invento se alcanza por control de la funcionalidad del iniciador o mezcla de iniciadores usados en la producción del poliol. Ejemplos de iniciadores adecuados son los

5 compuestos orgánicos que tienen al menos 4 átomos de hidrógeno activos y hasta 20 átomos de carbono tales como los alcoholes polivalentes (por ejemplo, eritrita, sorbita, sacarosa, pentaeritrita y metilglicosido) y aminas primarias y secundarias (por ejemplo, etilendiamina

10 y dietilentriamina). El agua es un iniciador para los polioles producidos a partir de los óxidos de alcohileno y puede presentarse como impureza en los iniciadores antes mencionados. Por otra parte, cuando se usa hidróxido de potasio como catalizador en la producción del

15 poliol, reacciona con el iniciador para producir un alcóxido y agua. El agua reacciona con el óxido de alcohileno para producir dioles de polioxialcohileno. Por otra parte, el óxido de propileno puede isomerizarse para formar alcohol alílico que es un iniciador y da como

20 resultado la formación de mono-oles. Dichos mono-oles y dioles disminuyen la funcionalidad media del producto poliol final y así la presencia de iniciadores que conducen a mono-oles y dioles debe tenerse en cuenta con el fin de producir un poliol del número medio deseado

25 de grupos hidroxilos ("funcionalidad").

15 NOV



Los polioles empleados en el presente invento tienen índices de hidroxilo no superiores a 45. Los polioles que tienen índices de hidroxilo superiores a 45 no son deseables debido a que no se observa mejora en la fatiga estática y en la sensibilidad a la humedad de las espumas de poliuretano hechas a partir de las composiciones de polímero/poliol derivadas de dichos polioles.

Como se indicó antes, los polioles empleados en el presente invento se producen haciendo reaccionar un iniciador con óxido de propileno para formar un compuesto intermedio de polioliol y luego haciendo reaccionar ("protegiendo los extremos de cadenas") el compuesto intermedio de polioliol con óxido de etileno. Debido a las limitaciones de volumen del reactor empleado, puede ser necesario producir el compuesto intermedio de polioliol en una serie de etapas con el fin de producir un compuesto intermedio de polioliol final del índice de hidroxilo deseado relativamente bajo (es decir, peso de combinación relativamente elevado). Con el fin de asegurar que una proporción relativamente elevada de los grupos de bloqueo de los extremos en el producto polioliol final son grupos hidroxilos primarios, es deseable calentar el producto intermedio de polioliol a presión reducida así como volatilizar el óxido de propileno que no



ha reaccionado. Como se indicó antes, el óxido de propileno tiende a producir casi exclusivamente grupos hidroxilos secundarios y por tanto debería estar presente a lo sumo solamente una pequeña cantidad de óxido de propileno durante la etapa final en la producción del poliol. Después que el compuesto intermedio de poliol ha sido protegido en los extremos de sus cadenas con óxido de etileno para producir el producto de poliol final, puede añadirse silicato de magnesio y filtrarse el producto de modo que se elimine el catalizador de potasio.

Las composiciones de polímero/poliol del presente invento se producen polimerizando una cantidad secundaria de al menos un monómero etilénicamente no saturado en una cantidad principal de los polioles antes descritos por polimerización mediante radicales libres.

Los monómeros etilénicamente no saturados adecuados para uso en la producción de las composiciones de polímero/poliol del presente invento incluyen monómeros hidrocarbonados tales como butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, alfa-metilestireno, metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilesti-



reno, y similares; estirenos sustituidos tales como
cloroestireno, 2,5-dicloroestireno, bromoestireno,
fluoroestireno, trifluorometilestireno, yodoestireno,
cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno,
5 acetoxiestireno, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxies-
tireno, sulfuro de p-vinildifenilo, óxido de p-vinil-
fenil-fenilo, y similares; y monómeros acrílicos y
acrílicos sustituidos tales como ácido acrílico, áci-
do metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de 2-hi-
10 droxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacri-
lato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacri-
lato de bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato
de octilo, metacrilonitrilo, alfa-cloroacrilato de me-
tilo, alfa-etoxiacrilato de etilo, alfa-acetaminoacri-
15 lato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil-
hexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo,
metacrilonitrilo, acrilonitrilo, N,N-dimetilacrilami-
da, N,N-dibencilacrilamida, N-butilacrilamida, meta-
crilil-formamida, y similares; ésteres vinílicos, éte-
20 res vinílicos, vinilcetonas, etc. tal como acetato de
vinilo, cloroacetato de vinilo, alcohol vinílico, bu-
tirato de vinilo, acetato de isopropenilo, formiato
de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo,
metoxi-acetato de vinilo, benzoato de vinilo, yoduro
25 de vinilo, viniltolueno, vinilnaftaleno, bromuro de



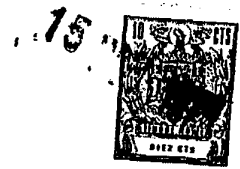
vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilideno, 1-
-cloro-1-fluoroetileno, fluoruro de vinilideno, éter
vinilmetílico, éter viniletílico, éteres vinilpropíli-
co, éteres vinilbutílico, éter vinil-2-etilhexílico,
5 éter vinilfenílico, éter vinil-2-metoxietílico, metoxi-
butadieno, éter vinil-2-butoxietílico, 3,4-dihidro-1,2-
-pirano, éter 2-butoxi-2'-viniloxi-dietílico, éter
vinil-2-etilmercaptoetílico, vinilmetil-cetona, vinil-
-etil-cetona, vinil-fenil-cetona, sulfuro de viniletilo,
10 vinil-etil-sulfona, N-metil-N-vinil-acetamida, N-vinil-
-pirrolidona, vinil-imidazol, sulfuro de divinilo,
sulfóxido de divinilo, divinil-sulfona, vinilsulfonato
de sodio, vinilsulfonato de metilo, N-vinil-pirrol y
similares; fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo,
15 ácido maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido
itaconico, itaconato de monometilo, metacrilato de t-
-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo,
acrilato de glicidilo, alcohol alílico, monoésteres
glicólicos del ácido itacónico, diclorobutadieno, vi-
20 nilpiridina y similares. Pueden emplearse mezclas de
dichos monómeros.

Preferiblemente, una mezcla de 40 a 85 por
ciento en peso de acrilonitrilo y de 60 a 15 por cien-
to en peso de estireno, basado en el peso del acril-
25 nitrilo y estireno, se polimeriza en el poliol para



producir el polímero.

El catalizador para la polimerización por radicales libres que puede emplearse para producir los polímeros/policoles de este invento incluye peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azoicos, etc., que incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peróxido de acetilo, hidroperóxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de lauroilo, peróxido de butirilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de parametano, peróxido de diacetilo, peróxido de dialfa-cumilo, peróxido de dipropilo, peróxido de diisopropileno, peróxido de isopropil-t-butilo, peróxido de butil-t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de difuroilo, peróxido de ditrifetilmetilo, peróxido de bis(p-metoxibenzoilo), peróxido de p-monometoxibenzoilo, peróxido de rubreno, ascaridol, peroxibenzoato de t-butilo, peroxitereftalato de di-etilo, hidroperóxido de propilo, hidroperóxido de isopropilo, hidroperóxido de n-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de trans-decalina, hidroperóxido de alfa-metilbencilo, hidroperóxido de alfa-metil-alfa-etil-bencilo, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de trifenilmetilo, hidroperóxido de difenilmetilo, alfa, alfa'-azo-2-metilbutironi-



trilo, alfa, alfa'-2-metil-heptonitrilo, 1,1'-azo-1-ciclohexano-carbonitrilo, dimetil-alfa, alfa'-azo-isobutironitrilo, ácido persuccínico, peroxi-dicarbonato de diisopropilo y similares; puede también emplearse una mezcla de catalizadores.

5

Las composiciones de polímero/poliol de este invento constan esencialmente de una cantidad mayor del polioliol y una cantidad menor del polímero, preferiblemente las composiciones constan de modo esencial de 3 a 35 por ciento en peso del polímero y de 97 a 65 por ciento en peso del polioliol basado en el peso del polioliol y el polímero.

10

El procedimiento usado para producir las composiciones de polímero/polioliol de este invento implica polimerizar los monómeros en el polioliol mientras se mantiene una baja relación de monómero a polioliol en toda la mezcla de reacción durante la polimerización. Estas bajas relaciones se alcanzan empleando condiciones de procedimiento que proporcionan una conversión rápida de monómero a polímero. En la práctica se mantiene una baja relación de monómero a polioliol, en el caso de operación semi-discontinua o continua, por control de las condiciones de temperatura y mezcla y en el caso de operación semi-discontinua, también añadiendo lentamente los monómeros al polioliol. La temperatura em-

15

20

25



pleada es cualquier temperatura a la cual la vida media del catalizador no es mayor de seis minutos. Las condiciones de mezcla empleadas son las alcanzadas usando un reactor de mezcla total (por ejemplo, un matraz agitado o un autoclave agitado). Dichos reactores mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y evitan así elevadas relaciones de monómero a poliol localizadas, tal como ocurre en ciertos reactores tubulares (por ejemplo, en las primeras etapas de los reactores "Marco", cuando dichos reactores trabajan convencionalmente con todo el monómero añadido en la primera etapa). Sin embargo, los reactores tubulares (por ejemplo, los reactores Marco) pueden emplearse si se modifican, de modo que las adiciones del monómero se incorporen en diversas etapas.

Cuando se usa un procedimiento semi-discontinuo, pueden variarse los tiempos de alimentación (así como también la proporción de poliol en el reactor en el iniciador frente al poliol alimentado con el monómero) para efectuar cambios en la viscosidad del producto. Generalmente, los tiempos de alimentación más largos dan como resultado viscosidades de producto más elevadas y pueden permitir el uso de intervalos de acrilonitrilo a estireno ligeramente más amplios para un contenido dado de poliol y polímero.



Las composiciones brutas de polímero/poliol contienen corrientemente pequeñas cantidades de monómeros sin reaccionar. Dichos monómeros residuales pueden convertirse en polímero adicional empleando una operación de dos etapas en la cual el producto de la primera etapa (el reactor de mezcla total) se pasa a una segunda etapa que puede ser un reactor Marco que trabaja convencionalmente o a un reactor de depósito no agitado.

La temperatura usada para producir las composiciones de polímero/poliol de acuerdo con este invento es cualquier temperatura a la cual la vida media del catalizador no es mayor de seis minutos (preferiblemente no mayor de 1,5 a 2 minutos). La vida media del catalizador se hace más corta a medida que sube la temperatura. La temperatura máxima usada no es estrictamente crítica pero deberá ser menor que la temperatura a la cual ocurre la descomposición significativa de los reaccionantes o productos. A modo de ilustración, el azo-bisisobutironitrilo tiene una vida media de seis minutos a 100°C.

En el procedimiento usado para producir los polímeros/policoles de este invento, los monómeros se polimerizan en el poliol. Corrientemente, los monómeros son solubles en el poliol. Se ha encontrado que disol-



viendo primero los monómeros en una cantidad menor
del polioliol y añadiendo la solución así formada al res-
to del polioliol a la temperatura de reacción se facili-
ta la mezcla de los monómeros y el polioliol y puede re-
ducirse o eliminarse la suciedad del reactor. Cuando
5 los monómeros no son solubles en los polioliols, pueden
usarse técnicas conocidas (por ejemplo disolución de
los monómeros insolubles en otro disolvente) para dis-
persar los monómeros en el polioliol antes de la polime-
10 rización. La conversión de los monómeros a polímeros
alcanzada por este procedimiento es notablemente alta,
(por ejemplo, se alcanzan generalmente conversiones
de al menos 72% a 95% de los monómeros).

El presente invento proporciona también po-
15 liuretanos elastómeros producidos haciendo reaccionar:
(I) una composición de polímero/polioliol de este inven-
to como se ha descrito antes y (II) un poliisocianato
orgánico en presencia de (III) un catalizador durante
la reacción (I) y (II) para producir el poliuretano.
20 Preferiblemente, el poliuretano es una espuma y la
reacción para producir el poliuretano se lleva a cabo
en presencia de (IV) un agente de expansión y (V) un
tensioactivo de silicona como materiales de partida
adicionales.

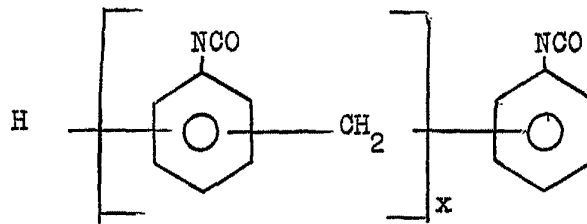
25 Los poliisocianatos orgánicos que son útiles



para producir los poliuretanos de este invento son compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato. Dichos compuestos son bien conocidos en la técnica de producción de espumas de poliuretano.

5 Los poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen los diisocianatos hidrocarbonados (por ejemplo, los diisocianatos de alcoholeno y los diisocianatos de arileno) así como también triisocianatos conocidos y polimetil-
10 len-poli(fenilen-isocianatos). Como ejemplos de poliisocianatos adecuados están: 1,2-diisocianatoetano, 1,4-diisocianatobutano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianato-tolileno, 1,3-diisocianato-o-xileno, 1,3-diisocianato-m-xileno, 1,3-diisocianato-p-xileno, 2,4-diisocianato-1-clorobenceno, 2,4-diisocianato-1-ni-
15 trobenceno, 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, 4,4'-difenilmetilen-diisocianato; 3,3'-difenilmetilen-diisocianato; y polimetilen-poli(fenilenisocianatos) que tienen la fórmula:

20



25



ducción de las espumas de poliuretano de este inven-
to incluyen agua e hidrocarburos halogenados tales
como tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano,
dicloromonofluorometano, diclorometano, triclorometano,
5 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-tri-
fluorometano, hexafluorociclobutano, octafluorociclo-
butano y similares. Otra clase de agentes de expansión
incluye compuestos térmicamente inestables que libe-
ran gases al calentarlos, tal como N,N'-dimetil-N,N'-
10 -dinitrosotertalamida y similares. El método general-
mente preferido de formación de espuma es el uso de
agua o una combinación de agua más un agente de expa-
sión fluorocarbonado tal como tricloromonofluorometano.
La cantidad de agente de expansión empleada varia-
15 rá con factores tales como la densidad deseada en el
producto de espuma.

Los tensioactivos de silicona útiles en la
producción de espumas de poliuretano de este invento
incluyen copolímeros de bloques de siloxano-oxialcohi-
20 leno, tales como los descritos en la Patente de EE.UU.
nº 3.741.917, fluídos de siloxano modificados con cianoalcoholo
tales como los descritos en la Patente Belga
nº 809.978 y fluídos de cianoalcoxi-alcohol-siloxano
tales como los descritos en la Patente Belga nº
25 809.978. Tales tensioactivos se usan en cantidades de



0,03 a 2 partes en peso por 100 partes en peso del polímero/poliol y cualquier otro poliol usado y se emplean corrientemente disueltos en un polímero de oxialcohileno líquido. También son útiles los aceites de silicona de bajo peso molecular $(\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_3)$ que tienen viscosidades de 3 a 7 centistokes a 25°C. Sin embargo, los aceites de silicona, como se ha contrastado con los otros tensioactivos antes mencionados, son útiles solamente dentro de un estrecho intervalo de condiciones del procedimiento como está descrito en las patentes antes mencionadas.

Preferiblemente, las cantidades adicionales de los polioles empleados para producir las composiciones de polímero/poliol del presente invento se usan junto con las composiciones para producir los poliuretanos de este invento. Adicionalmente, pueden emplearse los polioles convencionales junto con las nuevas composiciones de polímero/poliol para la producción de los poliuretanos.

Los polioles empleados en la producción de las composiciones de polímero/poliol de este invento son también nuevos materiales que representan un aspecto adicional de este invento. Los poliuretanos elastómeros derivados de estos nuevos polioles (usando el mismo procedimiento de formación de poliuretano y otros



materiales de partida antes descritos en relación con las nuevas composiciones de polímero/poliol) representan otro aspecto adicional de este invento.

5 Los poliuretanos elastómeros de este invento pueden producirse por cualquier método adecuado. Así, las espumas pueden moldearse o subir libremente y pueden producirse por los procedimientos de prepolímero, cuasi-prepolímero o de un solo paso.

10 Los poliuretanos de este invento pueden emplearse como cojines para asientos de automóviles, almohadillas de choque, apoyabrazos, colchonetas y parachoques de automóviles. Las propiedades mejoradas de fatiga estática y envejecimiento en húmedo de los poliuretanos de este invento los hacen particularmente
15 útiles en tales aplicaciones, y en otras aplicaciones (por ejemplo, cojines para muebles).

Los ejemplos siguientes ilustran el presente invento:

20

DEFINICIONES

Tal como se emplean en los Ejemplos que aparecen a continuación, los símbolos, términos y abreviaturas siguientes tienen los significados indicados:

25

"%" denota porcentaje en peso a no ser que se



indique otra cosa.

"A/S" o "A:S" representa la relación en peso de acrilonitrilo a estireno.

"Calc." representa calculado.

5 "cks" representa la viscosidad en centistokes a 25°C.

"cps" representa la viscosidad en centipoises medida a 25°C.

10 "calentamiento" representa el período en que se calienta una mezcla de reacción después de que han sido añadidos todos los materiales de partida.

"m" representa metros.

"Funcionalidad" representa el número medio de grupos reactivos en una molécula.

15 "g" representa gramos.

"h" representa horas.

20 "Indice" representa la cantidad relativa de grupos isocianato y átomos de hidrógeno activos en una formulación que forma poliuretano y se calcula como sigue:

$$\text{Indice} = \frac{\text{Equivalentes de NCO}}{\text{Equivalentes de hidrógeno activo}} \times 100$$

25 "Ionol" representa el 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol.

"Kg." representa kilogramos.



"meq/g" representa mili-equivalentes por gramo.

"máx." representa máximo.

"min." representa minutos.

5

"mg" representa miligramos.

"mm Hg" representa milímetros de mercurio de presión absoluta.

"Partes" y "pep" representa partes en peso.

"g/l" representa gramos por litro.

10

"Poli A" representa poliacrilonitrilo.

"Poli S" representa poliestireno.

"ppm" representa partes en peso por millón de partes en peso.

15

"Kg/cm² m." representa kilogramos por centímetro cuadrado manométricos de presión.

"Kg/m" representa kilogramos por metro lineal.

"Residuales" representa los monómeros sin reaccionar.

20

"RPM" representa revoluciones por minuto.

"Eliminación de volátiles" representa la separación de los materiales volátiles por calentamiento a presión reducida.

"P" representa peso.

25

PROCEDIMIENTOS DE PREPARACION



Los polioles, polímeros/polioles y espumas de poliuretano descritas en los Ejemplos que aparecen más adelante se prepararon por los procedimientos siguientes:

5

A. Preparación de poliol

Debido principalmente a las limitaciones impuestas por el volumen de los reactores empleados, los índices de hidroxilo relativamente bajos deseados (correspondientes a pesos de combinación relativamente altos) de los polioles de los Ejemplos que aparecen más adelante, no podrían alcanzarse por un procedimiento de una sola etapa. Por consiguiente, los polioles se produjeron por el procedimiento de cinco etapas siguiente. En la Etapa 1, un iniciador (por ejemplo eritrita) que corrientemente ha sido sometida a eliminación de volátiles para eliminar el agua, se mezcló con KOH que contenía algo de agua absorbida. La mezcla así formada se calentó y el iniciador y el KOH reaccionaron para producir un alcóxido y agua. En la Etapa 2, el producto de la Etapa 1 se hizo reaccionar con óxido de propileno para producir un primer compuesto intermedio de poliol. En la Etapa 3, el primer producto intermedio de poliol se mezcló con KOH adicional y se hizo reaccionar con

10

15

20

25

15 NOV 1975



óxido de propileno adicional para producir un segundo producto intermedio de polioliol, y este producto intermedio se mezcló con KOH para servir como catalizador en las etapas subsiguientes. En la Etapa 4, el producto de la Etapa 3 se hizo reaccionar con óxido de propileno para producir un tercer producto intermedio de polioliol. El óxido de propileno sin reaccionar se eliminó por calentamiento a presión reducido entonces de este producto intermedio. En la Etapa 5, el tercer producto intermedio de polioliol del que se habían eliminado componentes volátiles se hizo reaccionar con óxido de etileno para producir el producto de polioliol final. Después de cada adición de KOH, la mezcla de reacción se agitó con calentamiento durante un período prolongado para asegurar una dispersión adecuada del KOH en el iniciador o el producto intermedio y para promover la formación de alcóxido. Además, para los polioliol de limitada distribución de funcionalidad, el agua absorbida por KOH y producida durante la formación de alcóxido se eliminó como componente volátil después de cada adición de KOH. Después de cada adición de óxido de alcoholeno, la mezcla de reacción se calentó durante un período prolongado ("calentamiento") para hacer máxima la reacción del óxido de al-

15 NOV 1964



cohileno.

El procedimiento detallado siguiente (usado en el Ejemplo 1) ilustra el procedimiento general antes descrito.

5 Etapa 1 - Se cargó eritrita anhidra fundida (1000 gramos) en un matraz de vidrio de dos litros equipado con un agitador. Se añadió al matraz KOH en escamas que contenía aproximadamente 10% de agua (4,0
10 gramos). La mezcla así formada se sometió a eliminación de volátiles durante una hora a 150°C y \angle 5 mm de Hg con agitación.

Etapa 2 - El producto de la Etapa 1 se añadió a un autoclave de acero inoxidable de 5,7 litros equipado con un agitador. El contenido del autoclave
15 se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 140°C y se alimentó óxido de propileno hasta que el producto de reacción tenía un índice de hidroxilo de 442. El KOH se separó diluyendo con una solución de isopropanol-agua que contenía aproximadamente 12% de agua y
20 mezclando con una resina de intercambio iónico. El producto se filtró. Este tratamiento de intercambio iónico y la filtración no se usaron en los otros Ejemplos. Después de eliminar como volátiles el isopropanol y el agua, se obtuvo un primer producto intermedio
25 de poliol que tenía un índice de hidroxilo de 441, una

15 NOV. 1975



funcionalidad de 3,91 y una viscosidad de 1700 centistokes.

5 Etapa 3 - El primer poliol intermedio (1267 g) se catalizó con 20 g de KOH en escamas. La mezcla así formada se sometió a separación de volátiles a 130 - 140°C y < 5 mm de Hg durante una hora con agitación. Se hizo reaccionar óxido de propileno (7178 g) con la mezcla de la que se han eliminado los volátiles en un autoclave de acero inoxidable de 7,6 litros equipado con un agitador, durante un período de 10 7,5 horas a 110°C y 4,2 kg/cm² m. La mezcla se calentó luego a 110°C durante 5 horas para proporcionar 8670 g de un segundo poliol intermedio. Con el fin de aumentar el contenido de KOH al nivel deseado en la producción del tercer poliol intermedio, se mezcló 15 el segundo poliol intermedio con 45 g de KOH adicional y se calentó a 140°C con agitación durante 1 hora a < 5 mm de Hg.

20 Etapa 4 - El segundo poliol intermedio que contenía KOH (8,4 kilogramos) se cargó en un autoclave con camisa de acero inoxidable de 38 litros equipado con un agitador. Se alimentó óxido de propileno (14 kilogramos) al autoclave en dos adiciones a 110°C y 3,6 kg/cm² en 5 horas. El contenido del autoclave 25 se calentó a 110°C durante 6 horas más para hacer reac-



5 cionar casi todo el óxido de propileno. El contenido del autoclave se sometió luego a eliminación de volátiles a 120°C y 6 mm Hg de presión absoluta durante 3 horas para separar el óxido de propileno sin reaccionar.

10 Etapa 5 - A continuación se alimentaron en el autoclave 1,7 kilogramos de óxido de etileno a 110° - 114°C en 1 hora, después de lo cual se calentó el contenido del autoclave a 110°C durante 1 hora más y luego se sometió a eliminación de volátiles durante 1-16 horas a 16 mm de Hg. Se separó el potasio del producto así obtenido por tratamiento con silicato de magnesio ("Brite Sorb") durante 17 horas. Después de la adición de 4,5 g de Ionol, el producto se filtró y el filtrado se sometió a eliminación de volátiles para eliminar el agua. El producto de poliol final (17,79 kilogramos) tenía el análisis siguiente:

	Indice de hidroxilo	28,87
20	Indice de acidez	0,01
	Agua, %	0,03
	Alcalinidad, meq/g	0,00009
	Viscosidad, cks a 25°C	1294
25	Hidroxilos primarios, % en moles	70



15

de un depósito. El otro depósito contenía polioliol base. Las dos corrientes se alimentaron simultáneamente, a través de un mezclador montado en la línea de producción antes de entrar al fondo del reactor cerca del impulsor radial. El producto se descargó por la parte superior del reactor a través de un regulador de la contra-presión y un refrigerante que disminuyó la temperatura del producto hasta aproximadamente 35°C.

10

Procedimiento

Inicialmente el reactor se cargó con Polioliol I y se alimentó más Polioliol I durante la primera media hora de la operación. Antes de comenzar las alimentaciones, el reactor y su contenido se calentó a 140°C. Tanto las alimentaciones de polioliol como de la mezcla de monómero-catalizador (por ejemplo, 80 partes de acrilonitrilo, 20 partes de estireno y 1,74 partes de azobisisobutironitrilo) se iniciaron simultáneamente y los caudales de alimentación se ajustaron para dar la relación deseada proporcionando una composición de polímero/polioliol que tenía aproximadamente 79% de polioliol y 21% de polímero. La temperatura se ajustó a 120°C. Después de aproximadamente 0,5 horas de operación, se cambió la alimentación de polioliol desde el Po-

25



liol I al polioliol deseado por sistemas de alimenta-
ción paralelos. Después de hacer ajustes de caudal
de alimentación final, se continuaron las alimenta-
ciones durante 50 minutos antes de que comenzara la
5 recogida del producto. El producto se sometió a eli-
minación de volátiles a 130°C y una presión absoluta
de 1 mm de Hg para proporcionar la composición dese-
seada. La reacción se comenzó usando Polioliol I, en
lugar del polioliol deseado, puesto que la experiencia
10 con otros polioliols ha mostrado que este procedimiento
hace mínima algunas veces la formación de grandes
gránulos durante la puesta en marcha.

C. Preparación de la espuma de poliuretano

15 Espuma moldeada - Escala de laboratorio

Se prepara el molde encerando con "Agente
de desmoldeo Perma 804-07 SH" y se calienta a 76 -
94°C en una estufa. Se elimina por fricción el exce-
so de agente de desmoldeo y se deja enfriar el molde
20 a 49°C. Se pesa el isocianato en un vaso de labora-
torio y se dosifican los catalizadores agua y amina
en otro vaso. Se pesan el polioliol, el catalizador de
estaño y el agente tensioactivo de silicona en un
envase de cartón de 1,9 litros y se colocan en una
25 prensa taladradora. Estando ajustado el cronómetro



para un total de 90 segundos, se mezcla el poliol durante 30 segundos con una turbina de 6 paletas de 6,3 centímetros a 400 RPM. Se detiene el mezclador, se retira el envase de cartón y se añaden una mezcla de agua/amina y elementos desviadores al envase de cartón. Se mezcla durante 55 segundos y se detiene el mezclador. Se añade isocianato y se continúa mezclando durante 5 segundos. Se detendrá el mezclador (fin del tiempo previamente ajustado de 90 segundos) y se pone en marcha un pequeño cronómetro. Se deja desaguar desde el mezclador durante unos pocos segundos, se retira el envase de cartón y se agita varias veces dentro de un molde (dimensiones del molde = 38 cm x 38 cm x 12 cm). El molde está a 49°C. Se colocan elementos desviadores en un bote para el lavado y se cierra la tapa del molde. Después de 2 minutos, se coloca el molde en una estufa a 121°C durante 6 minutos. (Total 8 min.) Se desmoldea la espuma y se tritura a mano antes de rodar por rodillos 3 veces. Se recorta la espuma y se pesa. Se registran el tiempo de salida, el peso de espuma, el espesor, la resistencia en crudo, la moldeabilidad, etc. y la espuma se coloca inmediatamente en el laboratorio de ensayo a una Humedad Relativa del 50% para curarla antes del ensayo.

Espuma de subida libre - Escala de laboratorio



Se usa la misma serie de mezcla que se usó para las espumas moldeadas a escala de laboratorio antes descritas. La formulación se vierte en una caja abierta (dimensiones - 35 cm x 35 cm x 15 cm) y se deja curar sin aplicación de calor desde una fuente exterior.

Espuma moldeada - Gran escala

Se usa una máquina " Admiral" (capacidad total 18 kilogramos por minuto) y se trabaja de forma convencional. La máquina tiene un cabezal de mezcla, un equipo de dosificación y distribución e intercambiadores de calor. Se emplean las condiciones de trabajo siguientes:

15	Cabezal de mezcla	Baja presión - alto cizallamiento
	Velocidad de mezcla, RPM	4800
	Caudal, kg/min.	20
	Temperatura de los materiales de partida, °C	24
20	Tipo de molde	Aluminio fundido
	Dimensiones del molde	38 x 38 x 11,4 centímetros
	Ventilación	Cuatro agujeros (0,47 cm de diámetro cada uno) en las esquinas de la parte superior del molde.
	Temperatura del molde, °C	Variada
25	Agente de desmoldeo	"Agente de desmoldeo Perma" 804-07 SH"

grupos hidroxilo por molécula, un contenido de OH primario de aproximadamente 47% en moles y un índice de hidroxilo de 45.

5

"Poliol III" representa un poliol comercialmente disponible producido haciendo reaccionar glicerina y óxido de propileno. Este poliol contiene una media de aproximadamente 2,9 grupos hidroxilo por molécula y tiene aproximadamente 3% en moles de grupos hidroxilo primario por molécula y un índice de hidroxilo de 56.

10

"Poliol IV" representa un poliol comercialmente disponible producido haciendo reaccionar glicerina y óxido de propileno y protegiendo luego los extremos de las cadenas con óxido de etileno. Este poliol contiene 85% de óxido de propileno y 15% de óxido de etileno y tiene una media de 2,1 grupos hidroxilo por molécula, un contenido de OH primario de aproximadamente 83% en moles y un índice de hidroxilo de 27.

15

20

B. Polímero/Poliol

"Polímero/poliol I" representa una composición de polímero/poliol comercialmente disponible producida polimerizando una mezcla de acrilonitrilo y estireno en el Polioli I en presencia de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo. La composición consta de aproxi-

25

15



madamente 79% de polioliol y aproximadamente 21% de polímero. El polímero consta de aproximadamente 50% de acrilonitrilo y aproximadamente 50% de estireno.

5 C. Catalizadores

"VAZO - 64" o "VAZO" representa 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo.

"TMSN" es tetrametilsuccinonitrilo (un producto de descomposición de VAZO).

10 "Catalizador de amina I" representa una solución que consta de 70% de éter bis(2-dimetilaminoetílico) y 30% de dipropilenglicol.

15 "Catalizador de amina II" representa una solución que consta de 33% de trietilendiamina y 67% de dipropilenglicol.

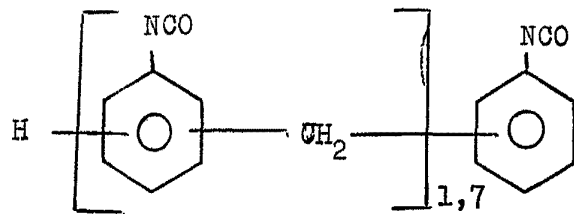
"Catalizador de amina III" representa una solución de catalizador que consta de 33% de 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida y 67% de $C_9H_{19}O_4$ $(OC_2H_4)_9OH$.

20 D. Isocinatos

"TDI" representa una mezcla de 80% de 2,4-tolilendiisocianato y 20% de 2,6-tolilendiisocianato.

"AFPI" representa un polimetilen-poli(fenilenoisocianato) que tiene la fórmula media:

25



5

"Isocianato I" representa una mezcla de 80% de TDI y 20% de AFPI.

10

E. Tensioactivos de silicona

"Silicona I" representa una solución de un copolímero de bloque de siloxano descrito en la Patente de EE.UU. nº 3.741.917 vendido como "Tensioactivo de silicona L-5303 de Union Carbide".

15

"Silicona II" representa un aceite de silicona que tiene la fórmula media $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_3$ en donde Me es metilo y en donde el aceite tiene una viscosidad de 5 centistokes a 25°C.

20

"Silicona III" representa una solución de un copolímero de bloque de siloxano descrito en la Patente de EE.UU. nº 3.741.917 vendido como "Tensioactivo de silicona Y-6608 de Union Carbide".

25

"Silicona IV" representa una solución de un copolímero de bloque de siloxano descrito en la Patente de EE.UU. nº 3.741.917 vendido como "Tensioactivo



de silicona Y-6531 de Union Carbide".

F. Monómeros

"VCN" representa acrilonitrilo

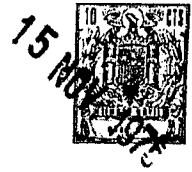
5 "STY" representa estireno.

PROPIEDADES DEL POLIOL

A. Número medio de grupos hidroxilo por
molécula de poliol (Funcionalidad)

10 (1) Fin y limitaciones - El procedimiento siguiente se
desarrolló para determinar la funcionalidad media de
los polioles empleados en la fabricación de espumas de
poliuretano flexibles y rígidas. Las muestras, los
reactivos y todo el equipo deben secarse a fondo con
15 el fin de obtener resultados plenamente significati-
vos. Interferirán las sustancias extrañas que contienen
grupos hidrógeno reactivos.

(2) Fundamento - Se preparan una serie de formulaciones
con las cuales se hacen reaccionar relaciones de equi-
20 valentes predeterminadas y variables del poliol y un
diisocianato (TDI) de modo que se produzca la gelifi-
cación en algunos casos, pero no en otros. La relación
crítica de gel, función de la funcionalidad media del
sistema de poliol, se determina interpolando entre las
25 formulaciones de la muestra con gel y sin gel.



(3) Aparato

5 (a) Varios viales de vidrio de 40 mililitros equipados con tapones de plástico con rosca y revestimientos interiores de polietileno. Los viales se secaron en una estufa de circulación forzada mantenida a 110°C durante 24 horas y se guardaron en un desecador.

(b) Una jeringuilla "Hamilton" de 100 microlitros calibrada a 1,0 microlitros.

10 (4) Reactivos

(a) Dimetilformamida - Redestilada o secada con "Tamices moleculares Linde Tipo "4A" o "5A", hasta que el contenido de agua sea menor que 0,01 por ciento. Se almacena en botellas provistas de tapón sobre "Tamiz molecular tipo 4A".

(b) Tolilendiosocinato (TDI) Pureza mínima 99,5 por ciento en peso.

(c) Tolueno anhidro Tolueno de calidad para nitración o equivalente seco sobre "Tamiz molecular Linde 4A" hasta 0,005 por ciento en peso o menor.

20 (d) Solución de catalizador Se disuelven 20 gramos de trietilendiamina en 200 ml de tolueno anhidro. Se separa por destilación (azeótropo) aproximadamente 150 ml de tolueno usando un aparato

15



de destilación de un solo brazo lateral. Se coloca la solución restante en un matraz volumétrico de 200 ml y se diluye hasta la marca con tolueno anhidro. Esta solución debe contener menos de 0,01 por ciento de agua.

5

(5) Procedimiento

10

(a) Se secan aproximadamente 200 gramos del poliol que ha de ser analizado someténdolos a eliminación de volátiles en un "Evaporador de evaporación súbita Rinco" a 110°C y < 5 milímetros de presión durante 2 horas. El contenido de agua debe reducirse a menos de 0,01 por ciento.

15

(b) Se pesa la cantidad prescrita de poliol según se determina de las fórmulas mostradas a continuación en cada uno de los 5 viales de muestra. Para polioles con pesos equivalentes de 1.000 o superiores será suficiente una balanza de dos platos. Para polioles con pesos equivalentes apreciablemente menores de 1.000 se usa una balanza analítica de 4 platos.

20

$$G_p = \frac{5E_p}{R(87,08) + E_p}$$

en donde G = gramos de poliol

25

R = relación crítica de gel estimada, por ejem-



plo 0,67 para trioles básicos, 0,50 para tetroles básicos, etc.

$$E_p = \text{peso equivalente de poliol} = \frac{\text{Indice de hidroxilo} \times 1.000}{56,1}$$

5 87,08 = peso equivalente de TDI

(c) Se añaden 15 ml de dimetilformamida anhidra (DMF) a cada vial y se agita suavemente para efectuar la solución completa del poliol.

10 (d) Usando una balanza de cuatro platos para pesar, se añade la cantidad de TDI prescrita por la fórmula siguiente a uno de los viales. Esto puede hacerse volumétricamente cuando están implicados polioles de elevado peso equivalente (> 1.000). La densidad de TDI es 1,2196 gramos/mililitro a 20°C. A los
15 otros viales se les añade incremental y sucesivamente cantidades mayores y menores de TDI. Corrientemente serán satisfactorios incrementos de ± 10 miligramos. Se agita bien
20 para efectuar la solución completa.

$$G_T = 5 - G_p$$

En donde G_T = gramos de TDI.

G_p = gramos de poliol.

25 (e) Se añaden 0,5 mililitros de la solución del catalizador del párrafo 4(d) a cada vial.

15 (10)



5 (f) Las muestras se mezclan completamente y se guardan en la oscuridad a la temperatura ambiente durante al menos 24 horas. Después de observar el estado gel/no gel de las formulaciones, puede hacerse necesario formular muestras adicionales con el fin de obtener una relación crítica y precisa de gel. La relación crítica de gel se determina por interpolación entre las formulaciones de muestra gel/no gel.

10 (6) Cálculos

En la relación de gel crítica:

$$F_m = \frac{2}{\frac{G_T}{E_T} - \frac{G_P}{E_P}}$$

15 en donde G_T = gramos de TDI
 E_T = peso equivalente de TDI, (87,08)
 G_P = gramos de poliol
 E_P = peso equivalente de poliol.

20 B. Índice de hidroxilo

El índice de hidroxilo de un poliol es el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para la hidrólisis completa del derivado completamente acilado preparado a partir de un gramo de poliol. El índice de hidroxilo puede también definirse por la ecuación:

25



$$\text{Indice de OH} = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{p.m.}$$

en donde: índice de OH es el índice de hidroxilo del poliol

f es la funcionalidad, que es el número medio de grupos hidroxilo por molécula de poliol.

5

p.m. es el peso molecular del poliol.

C. Contenido de oxietileno

Medido por Resonancia magnética nuclear

10

("RMN").

D. Contenido de hidroxilo primario

Medido por determinación infrarroja de la velocidad de reacción del poliol con fenilisocianato.

15

ENSAYOS PARA LA ESPUMA DE POLIURETANO

A. Relajación de esfuerzos

El fenómeno de la "fatiga estática" en una espuma de poliuretano se refiere a las propiedades de relajación de esfuerzos en la espuma. En los Ejemplos que aparecen más adelante, se obtiene una medida de las propiedades de relajación de esfuerzos de espumas moldeadas, de elevada elasticidad a temperatura ambiente, determinando la velocidad dependiente del tiempo de la disminución de carga necesaria para mantener una

20

25



desviación de la carga de indentación del 50% durante un período de una hora. Una representación gráfica típica de la relajación de los esfuerzos o cargas de dichas espumas en función del tiempo se muestra en la Figura I. Se ve que la disminución de la carga no es una función lineal del tiempo, sino que parece ser más bien una función de naturaleza exponencial. Usando la carga observada 30 segundos después de que se haya obtenido la desviación de la indentación del 50% como base de comparación, puede calcularse la fracción de retenida carga para diversos tiempos. La Figura 2 muestra que esta cantidad de carga retenida (Δ ILD) presenta una relación lineal con el tiempo logarítmico. La pendiente negativa de esta gráfica se toma como medida de la velocidad de relajación de esfuerzos de la muestra de espuma (esta pendiente se denomina " $-\Delta$ ILD/log del tiempo"). Cuanto menor es el grado de relajación de esfuerzos para una espuma, más pequeña en magnitud es la pendiente de esta gráfica y más pequeña es la tendencia de la espuma a presentar "fatiga estática".

B. Ensayo de envejecimiento en húmedo

Los resultados del ensayo de envejecimiento en húmedo de las espumas de poliuretano moldeadas des-



critas en los Ejemplos que aparecen a continuación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2406. El procedimiento es como sigue:

- 5 (a) Se envejecieron probetas de espuma de poliuretano en autoclave con vapor de agua durante 5 horas a 120°C y 0,84 a 1,12 kg/cm² m. de presión.
- (b) Se secaron las probetas 3 horas a 70°C en una estufa de aire seco sometido a convección mecánicamente.
- 10 (c) Se equilibró durante 16 a 24 horas a 23°C y a humedad relativa del 50%
- (d) Se determinó:
 - 15 (i) Porcentaje de la deformación por compresión después de una desviación del 50% durante 22 horas a 70°C (denominado "Deformación por compresión de 50%, %")
 - (ii) Porcentaje de pérdida de carga por compresión a una desviación del 50% (denominado "Pérdida de carga, %").

20 Cuando mayores son los valores de la "Deformación por compresión del 50%, %" y la "Pérdida de carga, %" como se han determinado por este ensayo, menos satisfactoria es la espuma respecto al envejecimiento en húmedo.

25 Los resultados de los ensayos de envejecimiento en húmedo para espumas de poliuretano de subida libre se obtuvieron de modo similar de acuerdo con la nor-

15 NOV 1976



ma ASTM D 1564-69:

C. Tiempo de salida del molde

5 El "tiempo de salida del molde" es una medida
de la reactividad de una formulación que forma poliure-
tano. Al producir un poliuretano moldeado de acuerdo con
los Ejemplos que aparecen más adelante, se mezcla un
isocianato con otros componentes de la formulación usa-
da para producir el poliuretano en el tiempo T_1 . La
10 formulación se introduce luego en el molde calentado
previamente y se expande en el molde. La parte superior
del molde tiene pequeños agujeros de ventilación. En el
tiempo T_2 la espuma se ha expandido hasta el grado en
que comienza a salir primero por los agujeros de venti-
15 lación. El "tiempo de salida del molde" es la diferencia
entre T_2 y T_1 y es directamente proporcional a la reac-
tividad de la formulación.

D. Porosidad

20 Una probeta de espuma de poliuretano de 1,27
cm de espesor se comprime entre dos piezas de un tubo
de plástico con rebordes que tiene un diámetro interno
de 5,7 centímetros. Este conjunto se incorpora luego
como componente en un sistema de flujo de aire. El aire
25 entra a velocidad controlada por un extremo del tubo,



fluye a través de la probeta de espuma y sale a través de un estrechamiento por el extremo inferior del conjunto. El descenso de la presión a través de la espuma debido al estrechamiento del paso de aire se mide por medio de un manómetro cerrado inclinado. Un extremo del manómetro está conectado en el lado aguas arriba de la espuma y el otro en el lado aguas abajo. El flujo de aire en el lado aguas arriba se ajusta para mantener una presión diferencial a través de la probeta de 0,25 centímetros de agua. La porosidad al aire de la espuma se mide en unidades de flujo de aire por unidad de superficie de la probeta (litros por minuto por metro cuadrados). Cuanto mayor es el valor del flujo de aire, más porosa es la espuma.

E. Otros procedimientos de ensayo

En los Ejemplos que aparecen más adelante, se midieron las propiedades siguientes de acuerdo con ASTM D1564-69 (en el caso de espuma de subida libre) o de acuerdo con ASTM D2406 (en el caso de espumas moldeadas):

- Desviación de la carga de indentación ("ILD")
- Deformación por compresión
- Resistencia a la tracción
- Alargamiento
- Resistencia al desgarramiento



Relación de carga (Factor de bolsa)

Elasticidad

Desviaciones de la carga de compresión ("CLD")

% de retorno.

5

ENSAYOS PARA POLIMERO/POLIOL

A. Filtrabilidad

Por este ensayo se mide el tamaño de partícula del polímero en una composición de polímero/poliol. La composición que se ensaya se pasa sucesivamente a través de un tamiz de 150 mallas y un tamiz de 700 mallas de la forma siguiente: Los tamices se limpian, secan y pesan antes del ensayo. Una muestra de 470 gramos de la composición que se ensaya se diluye en 940 gramos de isopropanol para reducir los efectos de la viscosidad. La muestra diluida se pasa a través de una sección de 15,5 centímetros cuadrados del tamiz de 150 mallas y luego a través de una sección de 15,5 centímetros cuadrados del tamiz de 700 mallas. Los tamices se lavan luego con isopropanol para eliminar cualquier cantidad de polioli, se secan y pesan. La diferencia entre los pesos final e inicial de los tamices corresponde a la cantidad de polímero que no pasó a través de los tamices. Esta cantidad se expresa como partes de polímero por millón de partes de la muestra original (no diluida)

10

15

20

25

15 NO



de la composición. El tamiz de 150 mallas tiene una malla cuadrada con abertura media de malla de 105 micras y es un tamiz 150 de mallas cuadradas de las normas "Tyler". El tamiz de 700 mallas está hecho de un tejido entrecruzado Alemán que tiene aberturas de mallas media de 30 micras y está descrito en el Boletín 46267-R de la Ronningen-Petter Company de Kalamazoo, Michigan.

B. Sólidos centrifugables

Por este ensayo se mide la estabilidad de una composición de polímero/poliol. La composición se centrifuga durante aproximadamente 24 horas a aproximadamente 3000 revoluciones por minuto y una fuerza centrífuga "g" radial de 1470. A continuación se invierte el tubo centrífugo y se deja escurrir durante cuatro horas. La torta que no fluye que queda en el fondo del tubo se registra como un porcentaje del peso inicial de la composición ensayada. Cuanto mayor es este porcentaje, menos estable es la composición.

C. Indice de hidroxilo

(i) Medido: Este es el valor obtenido experimentalmente como se describió antes en las Propiedades del poliol.

(ii) Calculado: Este es el valor obtenido a

15 NOV 1953



partir de la ecuación:

$$\text{Ind. OH} = (\text{Ind. OH})_p \times \frac{1 - (\text{FP})_p}{1 - (\text{FP})_p}$$

5 en donde: Ind. OH es el índice de hidroxilo del polímero/poliol.

(Ind. OH)_p es el índice de hidroxilo del polirol usado para preparar el polímero/poliol (valor medido).

10 (FP)_p es la fracción de peso del polímero en el polímero/poliol.

D. Transmisión de la luz

15 La composición polímero/poliol se diluye con Polirol III para formar una solución que contiene 0,01% de polímero. Se mide el % de luz (longitud de onda 500 milimicras) transmitida por esta solución.

E. Contenido de polímero por cálculo

20 Los cálculos del contenido de polímero se basaron en los caudales de alimentación del reactor y el contenido del monómero residual.

EJEMPLOS 1 a 8

25 Los Ejemplos 1 a 8 ilustran los efectos de la funcionalidad (es decir, el número medio de grupos hi-



droxilo por molécula) y la distribución de la funcionalidad de los polioles que tienen índices de hidroxilo de 28 a 45. La distribución de la funcionalidad se varió dependiendo tanto de si la mezcla de reacción se sometió o no a eliminación de volátiles para separar el agua después de cada adición de KOH. Las mezclas de reacción sometidas a eliminación de volátiles (Ejemplos 1 a 4) produjeron polioles que estaban relativamente exentos de diol y así tenían una distribución relativamente "estrecha" de funcionalidad. Aquellos ejemplos en los que las mezclas de reacción no se sometieron a eliminación de volátiles para separar el agua (Ejemplos 5 a 8) contenían cantidades significativas de diol (debido a la reacción del agua con óxido de propileno) y así los productos de polirol finales tenían una "amplia" distribución de funcionalidad. Los iniciadores se eligieron de modo que los productos de polirol finales tuvieran funcionalidades de aproximadamente 3 a 4 e índices de hidroxilo de aproximadamente 28 a 45. Los polioles contenían 7 por ciento de grupos oxietileno. Los detalles experimentales que se refieren a la preparación de los polioles de los Ejemplos 1 a 8 y sus productos intermedios se recogen en las Tablas I y II. Las propiedades de los polioles se recogen en la Tabla III.

15 MAR 1954



Parte de los polioles de los Ejemplos 1 a 8 se convirtieron en polímeros/polioles que contenían 79% de poliol y 21% de polímero que tenía aproximadamente 80% de acrilonitrilo y 20% de estireno. Los detalles experimentales que se refieren a la preparación de estos polímeros/polioles se recogen en la Tabla IV. Las propiedades de los polímeros/polioles se recogen en la Tabla V.

Las propiedades de los polioles y polímeros/polioles de los Ejemplos 1 a 8 se resumen en la Tabla VI.

Se prepararon espumas moldeadas y flexibles de elevada elasticidad con cada par respectivo de polímeros/polioles y polioles usando el procedimiento a escala de laboratorio antes descrito. Las condiciones de moldeo para estas espumas fueron como se describieron antes. Se eligieron niveles de catalizador para producir formulaciones que tengan reactividades características de las formulaciones típicas usadas para hacer espuma comerciales de elevada elasticidad de la técnica anterior. Las propiedades físicas de las espumas preparadas con estas combinaciones de poliol-polímero/poliol se dan en la Tabla VII y se comparan con espumas de elevada elasticidad basadas en la combinación de Poliol I-Polímero/Poliol I y la combinación



de Polioliol IV-Polímero/Polioliol I comerciales de la técnica anterior. La cantidad de agua en la formulación y la cantidad de formulaciones en el molde fueron calculadas para dar una densidad de la espuma nominal y global de
5 48,1 g/l.

Los efectos generales de las variaciones de estructura molecular del polioliol, es decir, el índice de hidroxilo (peso equivalente), la funcionalidad media y la distribución de la funcionalidad, sobre las propiedades físicas de las espumas moldeadas de elevada elasticidad pueden resumirse como sigue:
10

(a) Las propiedades de elasticidad (según se miden por tanto por ciento de rebote de bola) son excelentes y comparables a las de espumas preparadas con la combinación polioliol-polímero/polioliol comercial corriente (Polioliol I y Polímero/Polioliol I).
15

(b) Los valores de la desviación de la carga de indentación tienden a aumentar independientemente del índice de hidroxilo del polioliol y la funcionalidad media. Las espumas de elevada elasticidad preparadas con polioliol de índice de hidroxilo 29 y una funcionalidad media de aproximadamente 3,5 presentan propiedades de resistencia a la carga comparables a la espuma testigo basada en
20
25



- la combinación de Polioli I-Polímero/Polioli I de la técnica anterior. Los valores de recuperación del 25% y las relaciones de carga son similares y comparables a la espuma testigo basada en la combinación de Polioli I - Polímero/Polioli I de la técnica anterior.
- 5
- (c). Las propiedades de resistencia a la tracción, alargamiento y resistencia al desgarramiento tienden a disminuir a medida que aumenta el índice de hidroxilo y la funcionalidad media del polioli. Estas propiedades parecen generalmente mejorarse en algún grado en polioles con la distribución estrecha de funcionalidad molecular.
- 10
- (d). Los valores de la deformación por compresión mejoran a medida que aumenta el índice de hidroxilo y la funcionalidad media del polioli.
- 15
- (e). Los valores de deformación por compresión en la espuma envejecida en húmedo mejoran a medida que aumenta la funcionalidad media del polioli. Las propiedades de la pérdida de carga en la espuma envejecida en húmedo tienden a mejorar a medida que aumenta la funcionalidad media del polioli y presentan una mejora sustancial a medida que disminuye el índice de
- 20
- 25



hidroxilo del polioli. Esto ocurre sin efecto ad-
verso sobre las propiedades de la deformación
por compresión en la espuma envejecida en húmedo.

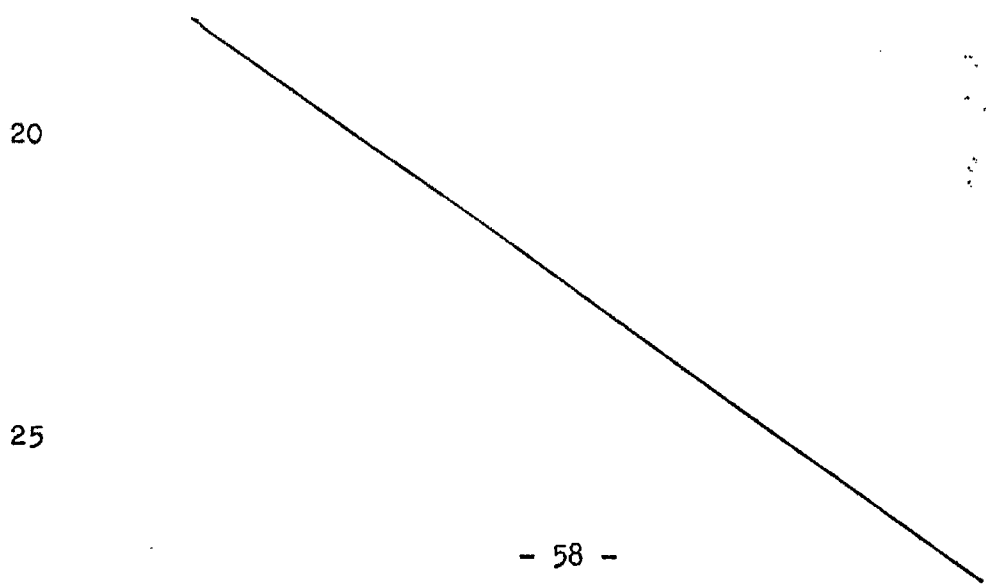
Las velocidades de la relajación de esfuerzos
5 para las espumas de elevada elasticidad preparadas con
los polioles y polímeros/polioles de los Ejemplos 1 a 8
se recogen también en la Tabla VII. Las espumas basadas
en polioles de índice de hidroxilo 28 (Ejemplos 1, 2, 5
y 6) presentan propiedades de relajación de esfuerzos
10 ligeramente mejoradas cuando se comparan con la espuma
testigo basada en el Polioli I y Polímero/Polioli I de la
técnica anterior. La representación gráfica de estas
velocidades de relajación de esfuerzos se muestra en la
Figura 3 en donde se hace también una comparación con
15 una espuma moldeada preparada con una formulación conven-
cional de "curado en caliente". Se observan también mee-
joras considerables para las espumas a partir de los po-
lioles y polímeros/polioles de los Ejemplos 1 a 8 cuan-
do se comparan con la espuma basada en el Polioli IV y
20 Polímero/Polioli I de la técnica anterior.

En los Ejemplos 1 a 8, los polioles que tienen
un índice de hidroxilo de aproximadamente 28 y una fun-
cionalidad media de aproximadamente 4 (es decir, el po-
lioli del Ejemplo 2 con la estrecha distribución de la
25 funcionalidad y el polioli del Ejemplo 6 con la amplia

75



distribución de la funcionalidad parecen proporcionar espumas de elevada elasticidad con la mejor combinación de propiedades de envejecimiento en húmedo y relajación de esfuerzos. Por consiguiente, estos polioles se convirtieron en espuma en la máquina Admiral de baja presión/elevado cizallamiento de acuerdo con las condiciones antes descritas. Las espumas moldeadas así preparadas con estos polioles presentan una buena reactividad, excelente resistencia en crudo y parecen tener una estructura celular más abierta en el desmoldeo. Estas espumas podrían desmoldearse cinco minutos después del vertido sin deficiencias aparentes de resistencia en crudo. Las propiedades físicas obtenidas para estas espumas preparadas a máquina se resumen en la Tabla VII A y presentan tendencias similares a las observadas para las espumas moldeadas en banco de la Tabla VII.



15 NOV 1973

TABLA I

Preparación de productos intermedios de polioliol

<u>Ejemplo 1</u>	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>4</u>	
<u>Etapa 1</u>	(7)							
Eritrita	1000							
Sorbita			720					
Glicerina			180		1032			
Propilenglicol								
Hidróxido de potasio en escamas	4		10		10			
Temperatura, °C	150		150-160		140-150			
Tiempo de agitación, horas	1		1		1			
Presión, mm Hg	5		5		5			
<u>Etapa 2</u>	(8)							
Polioliol de la Etapa 1, gramos	989		899 ⁽²⁾		1032 ⁽³⁾			
Alimentación de óxido de propileno, gramos	3028		3300		4455			
Temperatura, °C	132-150		110		110			
Presión, Kg/cm ² m máxima	5		4		4			
Tiempo de alimentación, horas	4,25		6,5		3,5			
Tiempo de calentamiento, horas	2		4		4			
<u>Etapa 3</u>	<u>A</u> ⁽¹⁾	<u>B</u> ⁽¹⁾	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Hidróxido de potasio, gramos	10 ⁽²⁾	10 ⁽²⁾	10	10	5	5	10	
Polioliol de la Etapa 2, gramos	732 ⁽⁴⁾	534 ⁽⁴⁾	842 ⁽⁴⁾	836 ⁽⁴⁾	2657 ⁽⁴⁾	2620 ⁽⁴⁾	1383 ⁽⁴⁾	687 ⁽⁴⁾
Alimentación de óxido de propileno, gramos	4389	2789	3300	3300	1980	1980	4455	2228
Temperatura, °C	110	110	110	110	110	110	110	110
Presión, Kg/cm ² m, máxima	4	4	4	4	4	4	4	4
Tiempo de alimentación, horas	7,5	7,5	4	4	3	3	5,5	6
Tiempo de "calentamiento", horas	--	--	3	4	3,5	4	4,5	5,5
Hidróxido de potasio, gramos	45	60	60		106		34	
Temperatura, °C	140		140		140		140	
Presión, mm Hg	5		5		5		5	
Tiempo, horas	1		1,5		1		1,5	

15 NOV 1973



TABLA I (continuación)

<u>Ejemplo 1</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
<u>Etapa 1</u>				
Eritrita				
Sorbita	765	815		700
Glicerina				
Propilenglicol	85			200
Hidróxido de potasio en escamas	15	20		1,7
Temperatura, °C	140	140		140
Tiempo de agitación, horas	1	0,25		0,5
Presión, mm Hg	760	760		760
<u>Etapa 2</u>				
Poliol de la Etapa 1	847 ⁽²⁾	806 ⁽²⁾		890
Alimentación de óxido de propileno, gramos	3300	3222		2567
Temperatura, °C	122	115		155
Presión, kg/cm ² m. máxima	4	4		6
Tiempo de alimentación, horas	5	5,5		8
Tiempo de calentamiento, horas	2	2		2
<u>Etapa 3</u>				
	<u>A</u>	<u>B</u>		
Hidróxido de potasio, gramos	15	15	20	62
Poliol de la Etapa 2	833	835	1659	1304 ⁽⁶⁾
Alimentación de óxido de propileno, gramos	3300	3300	6625	7013
Temperatura, °C	110	110	110	110
Presión, kg/cm ² m. máxima	4	4	4	4
Tiempo de alimentación, horas	4	4	6	4,5
Tiempo de "calentamiento", horas	3	3	4,5	6,5
				4
Hidróxido de potasio, gramos	80	67		
Temperatura, °C	140	140		
Presión, mm Hg	760	760		
Tiempo, horas	1	1,5		

Notas al pie de la Tabla I

- (1) "A" y "B" en esta Tabla representan dos experiencias separadas realizadas en un Ejemplo dado debido a las limitaciones de volumen del reactor.
- 5 (2) El reactor era un autoclave agitado de 3,78 litros
(3) El reactor era un autoclave agitado de 7,56 litros
(4) Sometido a eliminación de volátiles bajo vacío de la misma forma que en la Etapa 1 después de mezclarse con KOH.
- 10 (5) Producto de la Etapa 3 de la experiencia A del Ejemplo 4 (1810 gramos) mezclado con 12 gramos de KOH y hecho reaccionar con 2838 gramos de óxido de propileno a 110°C y 4,2 kg/cm² m. máx. Tiempo de alimentación 3,5 horas y tiempo de "calentamiento" 4 horas. El poliol empleado se indica en la Tabla II.
- 15 (6) Una mezcla de 626 gramos de un poliol producido como se ha descrito en la Etapa 2 del Ejemplo 1 y 626 gramos de un poliol producido haciendo reaccionar 3 moles de óxido de propileno con un mol de glicerina en presencia de
20 0,1% de KOH (no sometido a eliminación de volátiles)
- (7) Igual que en la Etapa 1 del Ejemplo 1
(8) Igual que en la Etapa 2 del Ejemplo 1.

115



TABLA II

Preparación de poliolesEjemplo

<u>Etapas</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
<u>Etapas 4</u>				
Poliol de la Etapa 3	18,8	17,75	20,15	13,99(a)
Temperatura durante la alimentación del óxido de propileno, °C	108-112	96-110	102-110	100-110
Oxido de propileno alimentado, kg	9,7	14,9	29,2	9,9
Duración del período de alimentación, horas	3,0	7,0	7,0	5,0
Presión máxima, kg/cm ² m.	3,6	4,0	3,6	4,1
Período de "calentamiento", horas	6,0	10,0	10,5	4,0
Presión final, kg/cm ² m	0	0,84	0	0
Índice de hidroxilo	36,35	35,12	51,39	5,166
Oxido de propileno adicional añadido, kg.	4,7	4,4	3,3	1,1
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	120	120	110-120	119-122
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	6	6	7	12-14
Período de eliminación de volátiles, h.	3	3	4	4
Índice de hidroxilo	31,47	31,13	48,59	47,36(b)
Alcalinidad, meq/g.	0,231	0,249	0,245	0,245

Etapas 5

Oxido de etileno alimentado, kg	1,75	1,7	2,8	1,5
Temperatura de protección de los extremos de cadena, °C	110-114	112-130	110-115	106-110
Períodos de alimentación y "calentamiento", horas	2	0,5	4	2,5
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	130-108	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	16-11	6	22-13	12
Período de eliminación de volátiles, horas	1	1	1,5	1
Producto bruto recuperado, kg	22,7	26,5	34,6	21,6
Silicato de magnesio añadido, kg	0,45	0,53	0,69	0,43
Período de agitación, horas	17	12	9,5	14,5
Temperatura del autoclave, °C	81-98	100	94-96	98-100
Ionol añadido, kg	0,0045	0,0053	0,0067	0,0043
Producto filtrado recuperado, kg	20,3	21,6	30,15	20,25
Período de filtración, horas	10,5	16,0	19,5	4,0
Período de eliminación de volátiles final, horas	3	3,5	4	3
Temperatura del autoclave, °C	101-108	100	99-105	98-100
Presión del autoclave, mm Hg	18-14	15-13	16-20	16-5
Producto final recuperado, kg	17,79	19,49	24,6	18,6

TABLA II (continuación)

15 NOV



Ejemplo	5	6	7	8
<u>Etapa 4</u>				
Poliol de la Etapa 3, kg	8,02	8,1	8,1	8,1
Temperatura durante la alimentación del óxido de propileno, °C	105-110	108-110	108-112	107-114
Oxido de propileno alimentado, kg	25	20,25	9	23,8
Duración del período de alimentación, horas	10,0	8,0	4,25	7,0
Presión máxima, kg/cm ² m.	4,2	3,9	4,2	4,2
Período de "calentamiento", horas	8,5	5,0	5,0	5,0
Presión final, kg/cm ² m.	1,7	0,21	0,56	0,14
Índice de hidroxilo.	--	--	52,82	--
Oxido de propileno adicional añadido, kg	--	--	1,7	--
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	116-120	117-120	120	120
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	7	6-7	6-5	12-7
Período de eliminación de volátiles, horas	3	3	3	5
Índice de hidroxilo	28,86	31,77	47,18	46,86
Alcalinidad, meq/g	0,239	0,237 (c)	0,274	0,252
<u>Etapa 5</u>				
Oxido de etileno alimentado, kg	2,47	1,89	1,39	2,38
Temperatura de protección de los extremos de cadena, °C	110-112	110-120	110	111-120
Períodos de alimentación y "calentamiento", horas	3,5	4,0	2,75	2,5
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	10	7	7	7
Período de eliminación de volátiles, horas.	1	1	1	1
Producto bruto recuperado, kg	32,4	23,8	18,9	31,5
Silicato de magnesio añadido, kg	0,65	0,59	0,38	0,63
Período de agitación, horas	11	10	8	8
Temperatura del autoclave, °C	100	100	95-100	90-99
Ionol añadido, kg	0,0063	0,0058	0,0036	0,0063
Producto filtrado recuperado, kg	29,7	26,1	18,6	23,8
Período de filtración, horas	12,0	9,0	3,0	17
Período de eliminación final de volátiles, horas	8	3	3	3
Temperatura del autoclave, °C	100	98-100	100-102	99-108
Presión del autoclave, mm Hg	13	6-7	7	10-8
Producto final recuperado, kg	28,3	23,3	17,2	21,9

(a) Polioliol de la experiencia 4B de la Tabla I

(b) Añadidos 5,67 litros de polioliol de la experiencia 4A de la Tabla I.

(c) Añadido el metal potasio para aumentar la alcalinidad desde 0,209 a 0,237 meq/g.

15 NOV 1970

TABLA III

Propiedades de los Polioles

<u>Ejemplos</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Análisis del producto final				
Indice de hidroxilo	28,87	29,15	45,95	44,89
Indice de acidez	0,01	0,014	0,021	0,018
Agua, %	0,013	0,01	0,01	0,01
Alcalinidad total, meq/g	0,0009	0,00014	0,000095	0,00015
Viscosidad, cks a 25°C	1294	1471	619	763
Hidroxilos primarios, % en moles	70	63	58	51
Funcionalidad media	3,45	3,86	2,99	3,78
Oxietileno, %	8,09	5,65	5,74	7,25
Insaturación, meq/g	0,076	0,074	0,040	0,040

<u>Ejemplos</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Análisis del producto final				
Indice de hidroxilo	27,84	29,14	44,15	43,62
Indice de acidez	0,017	0,013	0,008	0,013
Agua, %	0,01	0,01	0,01	0,01
Alcalinidad total, meq/g	0,00014	0,00012	0,00012	0,000094
Viscosidad, cks a 25°C	1464	1441	645	792
Hidroxilos primarios, % en moles	75	63	60	47
Funcionalidad media	3,68	4,07	2,99	4,18
Oxietileno, %	7,29	6,31	5,63	6,72
Insaturación, meq/g	0,084	0,077	0,041	0,041



TABLA IV

Preparación de Polímeros/Policoles

Poliol de Ejemplo	1	2	3
<u>Propiedades del poliol (analíticas)</u>			
Funcionalidad media	3,45	3,86	2,99
Hidroxilos primarios, % en moles	70	63	58
Oxietileno, %	8,09	5,65	5,74
<u>Condiciones de reacción</u>			
Temperatura de reacción, °C	120	120	120
Tiempo de permanencia, minutos	12	12	12
Concentración de VAZO, % en peso en la alimentación total	0,41	0,41	0,41
Contenido de monómero + VAZO en la alimentación, %	23,4	23,2	23,1
Relación de acrilonitrilo a estireno en la alimentación, en peso	80/20	80/20	80/20
Caudal de alimentación del poliol, g/h	2105	2130	2131
Caudal de alimentación de monómero + VAZO g/h	641	644	642
Peso del producto, g/h	2740	2764	2766
total, g	7803	9286	11,20
Balance de materia, %	99,8	99,7	99,7
Acrilonitrilo residual, %	1,94	1,81	2,13
Estireno, %	0,28	0,29	0,32
TMSN, %	0,15	0,18	0,16
Conversiones, Acrilonitrilo, %	89,5	90,1	88,3
Estireno, %	93,9	93,7	93,0
Combinado, %	90,3	90,8	89,3

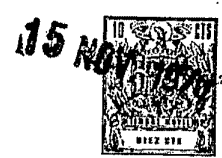


TABLA IV (Continuación)

Poliol del Ejemplo	5	6	7	8
<u>Propiedades del Polioliol (analíticas)</u>				
Funcionalidad media	3,68	4,07	2,99	4,18
Hidroxilo primario, % en moles	75	63	60	47
Oxietileno, %	7,29	6,31	5,63	6,72
<u>Condiciones de reacción</u>				
Temperatura de reacción, °C	120	120	120	120
Tiempo de permanencia, minutos	12	12	12	12
Concentración de VAZO, % en peso en la alimentación total	0,41	0,41	0,41	0,40
Contenido de monómero + VAZO en la alimentación, %	23,3	23,5	23,4	23,1
Relación de acrilonitrilo a estireno en la alimentación, en peso	80/20	80/20	80/20	80/20
Caudal de alimentación de polioliol, g/h	2106	2102	2126	2144
Caudal de alimentación de monómero + VAZO, g/h	641	646	648	643
Peso del producto, g/h	2767	2741	2762	2782
Total, g	15,085	10,401	7955	9736
Balance de materia, %	100,7	99,7	99,6	99,8
Acrilonitrilo residual, % en peso	1,77	1,74	2,13	2,11
Estireno, % en peso	0,25	0,26	0,31	0,32
TMSN, % en peso	0,16	0,10	0,12	0,10
Conversiones, Acrilonitrilo, %	90,3	90,6	88,5	88,4
Estireno, %	94,5	94,4	93,3	93,0
Combinado, %	91,1	91,4	89,4	89,3



TABLA V
PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS/POLIOLES

<u>Polímero/poliol a partir del poliol del Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Total de Poli A por calc., %	16,80	16,80	16,47	16,48
Total de Poli S por calc., %	4,41	4,37	4,34	4,40
Total de polímero por calc., %	21,25	21,17	20,81	20,88
Viscosidad a 25°C, Hoesppler, cps.	3239	3498	1453	1749
Ind. hidroxilo:				
Calculado	22,75	22,98	36,39	35,52
Medido	22,75	23,18	35,21	34,80
Agua, %	0,01	0,02	0,01	0,01
Filtrabilidad,				
Tamiz de 150 mallas, % que lo atraviesa	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm	7	4	7	3
Tamiz de 700 mallas,				
Tiempo, segundos	278	280	278	201
% que lo atraviesa	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm	18	9	18	10
Sólidos centrifugables	1,68	1,87	2,50	1,78



TABLA V (continuación)

<u>Polímero/poliol a partir del poliol del Ejemplo</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Total de Poli A por calc.: %	16,91	17,09	16,66	16,44
Total de Poli S por calc., %	4,43	4,46	4,39	4,33
Total de Polímero por calc., %	21,34	21,55	21,05	20,73
Viscosidad a 25°C, Hoeppler, cps	3691	3676	1497	1800
Ind. hidroxilo:				
Calculado	21,90	21,86	34,86	34,60
Medido	21,75	22,66	35,06	34,70
Agua, %	0,01	0,01	0,01	0,01
Filtrabilidad,				
Tamiz de 150 mallas, % que lo atraviesa	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el Tamiz, ppm	7	5	7	4
Tamiz de 700 mallas, Tiempo, seg.	200	274	195	199
% que lo atraviesa	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm	12	17	8	7
Sólidos centrifugables	1,80	0,75	1,10	1,46

15 NOV



TABLA VI

UN RESUMEN DE LAS PROPIEDADES DE LOS POLIOLES Y POLIMEROS/POLIOLES

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
<u>Polioles</u>				
<u>Propiedades del objetivo (1)</u>				
Ind. hidroxilo	28	28	45	45
Peso equivalente	2000	2000	1250	1250
Funcionalidad media	3	4	3	4
Distribución de la funcionalidad	Estrecha Estrecha Estrecha Estrecha			
Protección de los extremos de cadenas.	7% de óxido etileno \longrightarrow (2)			
<u>Propiedades analíticas (3)</u>				
<u>Polioles</u>				
Ind. hidroxilo	28,9	29,15	45,95	44,9
Funcionalidad	3,45	3,86	2,99	3,78
Hidroxilos primarios, % en moles	70	63	58	51
Viscosidad, centistokes a 25°C	1294	1461	619	763
<u>Polímeros polioles</u>				
Ind. hidroxilo	22,75	23,2	35,2	34,8
Viscosidad, centipoises a 25°C (Hoeppler)	3239	3498	1453	1749



TABLA VI (Continuación)

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
<u>Poliololes</u>				
<u>Propiedades del objetivo</u>				
Ind. hidroxilo	28	28	45	45
Peso equivalente	2000	2000	1250	1250
Funcionalidad media	3	4	3	4
Distribución de la funcionalidad	Ancha	ancha	anha	ancha
Protección de los extremos de cadenas.	7% de óxido de etileno →			
<u>Propiedades analíticas</u>				
<u>Poliololes</u>				
Ind. hidroxilo	27,8	29,1	44,15	43,6
Funcionalidad	3,68	4,07	2,99	4,18
Hidroxilos primarios, % en moles	75	63	60	47
Viscosidad, centistokes a 25°C	1464	1441	645	792
<u>Polímeros/poliololes</u>				
Ind. hidroxilo	21,75	22,7	35,1	34,7
Viscosidad, centipoises a 25°C (Hoppler)	3691	3676	1497	1800



Notas al pie de la Tabla VI

(1) Las cantidades de materiales de partida empleadas para producir los polioles de los Ejemplos 1 a 8, se seleccionaron para dar como resultado polioles que tienen estas propiedades ("objetivo").

(2) Esta flecha y las flechas en las otras Tablas indican que las cantidades de materiales y/o las condiciones de reacción mostradas para el primer Ejemplo o experimento se emplearon también en los Ejemplos o experimentos a través de los cuales se trazó la flecha.

(3) Estas son las propiedades de los polioles producidos en los Ejemplos según se determinaron por análisis.

15

20

25



15 NOV 1975

TABLA VII
FORMULACIONES Y PROPIEDADES FISICAS DE LAS
ESPUMAS DE POLIURETANO

(Preparaciones a escala de laboratorio)

<u>Ejemplo</u>			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>Propiedades del polioliol</u> <u>(analíticas)</u>					
Ind. hidroxilo			28,9	29,15	45,95
Funcionalidad media			3,45	3,86	3,99
Distribución de la funcionalidad.			Estrecha	Estrecha	Estrecha
<u>Formulación, pep (1)</u>					
Polioliol I	60				
Polioliol IV		60			
Polímero/polioliol I	40	40			
Polioliol del Ejemplo			60	60	60
Polímero/polioliol del Ejemplo			40	40	40
Catalizador de amina I	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15
Catalizador de amina II	0,36	0,36	0,36	0,30	0,36
Catalizador de amina III	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Dilaurato de dibutilestano	0,015	0,03	0,03	0,03	0,03
Silicona I	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
<u>Propiedades físicas</u>					
Tiempo de salida del molde, seg.	60	55	63	64	45
Densidad global, g/l	48,06	46,93	47,26	47,89	48,06
Densidad del núcleo, g/l	42,61	41,65	41,97	44,53	43,73
Porosidad, l/sg/m ²	77,7	148,7	75,16	89,7	61,07
Elasticidad, % de rebote de bola	63	64	65	64	59
ILD (kg/50 cm ²)					
25%	2,79	2,51	2,90	2,97	3,01
65%	7,32	6,65	7,44	7,74	7,91
Recuperación del 25%, %	82,2	79,7	83,6	82,1	83,4
Relación de la carga	2,63	2,65	2,57	2,60	2,63
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,62	1,82	1,44	1,28	1,41
Alargamiento, %	154	197	143	122	124
Resistencia al desgarramiento, kg/m	39,27	47,30	25,16	22,84	29,98
Deformación por compresión de 75%, %	8,0	10,9	8,0	7,6	7,9
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>					
Deformación por compresión de 50%, %	17,2	21,8	16,0	13,1	19,3
Pérdida de carga, %	28,9	13,6	8,7	6,6	25,7
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>					
- Δ ILD/log de tiempo	0,072	0,085	0,066	0,065	0,072



TABLA VII (Continuación)

Ejemplo	4	5	6	7	8
<u>Propiedades del polioliol (analíticas)</u>					
Ind. hidroxilo,	44,9	27,8	29,1	44,15	43,6
Funcionalidad media	3,78	3,68	4,07	2,99	4,18
Distribución de la funcionalidad	Estrecha Amplia Amplia Amplia Amplia				
<u>Formulación, pep (1)</u>					
Polioliol I					
Polioliol IV					
Polímero/polioliol I					
Polioliol del Ejemplo	60	60	60	60	60
Polímero/polioliol del Ejemplo	40	40	40	40	40
Catalizador de amina I	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10
Catalizador de amina II	0,36	0,36	0,30	0,36	0,36
Catalizador de amina III	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Dilaurato de dibutilestano	0,015	0,03	0,03	0,03	0,015
Silicona I	1,5	1,7	1,7	2,0	1,5
<u>Propiedades físicas</u>					
Tiempo de salida del molde, seg.	53	67	61	37	52
Densidad, global, g/l	48,38	46,61	47,25	48,38	49,02
Densidad del núcleo, g/l	43,73	43,41	42,61	44,21	43,89
Porosidad, l/seg./m ²	120,06	176,9	64,7	75,7	114,8
Elasticidad, % de rebote de bola	62	67	63	60	63
ILD (kg/50 cm ²)					
25%	3,34	2,64	2,90	3,17	2,86
55%	8,77	6,97	7,57	8,16	9,10
Recuperación del 25%, %	83,7	83,9	83,2	83,2	84,0
Relación de la carga	2,62	2,64	2,60	2,57	2,56
Resistencia a la tracción, kg/m	1,27	1,32	1,30	1,42	1,13
Alargamiento, %	98	130	124	121	87
Resistencia al desgarramiento, kg/m	17,49	25,34	17,85	22,3	15,53
Deformación por compresión de 75%, %	6,7	9,6	9,3	7,2	6,6
<u>Envejecimiento en húmedo (5 h a 120°C)</u>					
Deformación por compresión de 50%, %	13,1	17,1	16,1	17,2	13,4
Pérdida de carga, %	22,8	2,3	7,4	24,7	22,8
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>					
- Δ ILD/log de tiempo	0,069	0,069	0,067	0,069	0,070

(1) Todas las formulaciones contenían 2,6 partes en peso de agua y contenían Isocianato I (Índice 105).

15 NOV 1964

TABLA VIIA

Formulación y propiedades físicas de la espuma de poliuretano

(preparaciones en gran escala)

<u>Poliol</u>	<u>I</u>	<u>Ex. 2</u>	<u>Ex. 6</u>
Indice de hidroxilo (analítica)	34	29,15	29,14
Funcionalidad (analítica)	2,6	3,86	4,07
Distribución de la funcionalidad	Ancha	Estrecha	Estrecha
<u>Formulación, pep</u>			
Poliol	60		
Polímero/poliol	40		
Agua	2,6		
Catalizador de amina I	0,10	0,10	0,10
Trietilendiamina (sólido)	0,12	-	-
Catalizador de amina II	-	0,36	0,36
Catalizador de amina III	0,30	0,30	0,30
Dilaurato de dibutilestaño	0,015	0,03	0,03
Silicona III	0,75	-	-
Silicona I	-	1,7	1,7
Isocianato I	Indice 105		
<u>Propiedades físicas</u>			
Tiempo de salida del molde, segundos	55	51	53
Densidad, global, g/l	47,26	47,58	48,22
Densidad del núcleo, g/l	43,57	47,73	47,73
Porosidad, l/sg/m ²	96,57	96,57	136,2
Elasticidad, % de rebote de bola	63	66	67
<u>ILD (kg/50 cm²)</u>			
25%	2,96	2,78	3,13
65%	7,79	7,32	8,26
Recuperación del 25%	-	84,2	-
Relación de la carga	2,63	2,63	2,64
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,64	1,41	1,50
Alargamiento, porcentaje	152	134	130
Resistencia al desgarramiento, kg/m	27,67	20,88	20,53
Deformación por compresión de 75%, %	8,3	8,0	8,3
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>			
Deformación por compresión de 50%, %	18,0	12,3	13,1
Pérdida de carga, %	29,0	8,4	11,1
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>			
- Δ ILD/log de tiempo	,069	,063	,064



Ejemplos 9 a 20

5 Puesto que el polirol iniciado con sorbita del
Ejemplo 6 (índice de hidroxilo 29 y funcionalidad media
4) proporciona espumas con una combinación excelente de
propiedades de relajación de esfuerzos y envejecimiento
en húmedo, este iniciador se seleccionó para investigar
los efectos del peso equivalente de polirol (índice de
hidroxilo) sobre un intervalo bastante estrecho de ín-
dices de hidroxilo (es decir, 26 a 34) en los Ejemplos
10 9 a 20. Puesto que no se observaron diferencias signi-
ficativas entre los polioles de distribución estrecha y
ancha de funcionalidad media en los Ejemplos 1 a 8, los
polioles de los Ejemplos 9 a 20 se hicieron con una dis-
tribución amplia. Los polioles con una amplia distribu-
15 ción de funcionalidad no requieren procedimientos espe-
ciales de eliminación de volátiles o catálisis por po-
tasio anhidro y por tanto se producen fácilmente por
tecnología de producción corriente.

20 Por consiguiente, los Ejemplos 9, 10 y 11 se
realizaron para producir polioles que tienen índices
de hidroxilo de 26 a 34, usando sorbita como iniciador,
7% de óxido de etileno como protector de los extremos
de cadena y amplia distribución de la funcionalidad. El
Ejemplo 12 era similar al Ejemplo 10 pero con 5% de óxi-
do de etileno. Las etapas 1 a 3 para la preparación de
25



presión en estado envejecido en húmedo parecen no estar afectados por el peso equivalente de polioli, los valores de pérdida de carga en estado envejecido en húmedo presentan tendencia a hacerse progresivamente peores a pesos equivalentes de polioli inferiores (índices de hidroxilo superiores). Las velocidades de la relajación de esfuerzos de la espuma parecen ser mejores para los polioli en el intervalo de índice de hidroxilo de 28 a 34. Por consiguiente, se eligieron los índices de hidroxilo de 30 y 34 para los Ejemplos 12 a 20.

Así, se prepararon series de polioli con contenidos de óxido de etileno de 0 a 6 y con índices de hidroxilo de aproximadamente 30 (Ejemplos 12 a 16) o índices de hidroxilo de aproximadamente 34 (Ejemplos 17 a 20) para determinar el contenido óptimo de óxido de etileno. Las etapas 1 a 3 en la preparación de los polioli de los Ejemplos 13 a 20 se muestran en la Tabla XII; las Etapas 4 y 5 se muestran en la Tabla XIII. Las propiedades de los polioli se muestran en la Tabla XIV.

Se prepararon polímeros/polioli a partir de los polioli de los Ejemplos 9 a 20. Estas preparaciones se recogen en las Tablas XV y XVI. Las propiedades de los polímeros/polioli se muestran en las Tablas



XVII y XVIII.

Las propiedades de los polioles y polímeros/
polioles de los Ejemplos 13 a 16, que tienen índices
de hidroxilo de aproximadamente 30 y que varían en el
5 contenido de óxido de etileno, se muestran en la Ta-
bla XIX. El índice de hidroxilos primarios en los po-
lioles variaba de 0 a 67 por ciento de acuerdo con la
cantidad de óxido de etileno (0 a 7 por ciento en pe-
so) usado para proteger los extremos de cadenas. Para
10 evaluar estas combinaciones de poliól/polímero se usó
una formulación de espuma moldeada, típica de elevada
elasticidad basada en 2,6 pep de agua. Como se muestra
en la Tabla XX, la cantidad de tensioactivo de sili-
cona se ajustó en un intento de preparar espumas ade-
15 cuadas. Para el poliól que no contiene protección de
los extremos de cadena con óxido de etileno, no podían
prepararse espumas estables. En el nivel de protec-
ción de los extremos de cadenas del poliól de 3 por
ciento en peso con óxido de etileno, se produjeron es-
20 pumas estables, pero contenían huecos de superficie
significativos. Se produjeron excelentes espumas mol-
deadas a niveles típicos con los polioles que conte-
nían 5 y 7 por ciento en peso de protección de extre-
mos de cadenas con óxido de etileno. Las propiedades
25 físicas de estas espumas eran comparables. Las ligeras



diferencias en las propiedades de resistencia a la tracción, alargamiento y resistencia al desgarramiento pueden atribuirse a las diferencias en la funcionalidad media de los polioles base, según se dan en la Tabla XX. Basándose en estos datos, puede concluirse que para los polioles de funcionalidad media mayor de cuatro, son muy deseables al menos 45% en moles de hidroxilos primarios (protección de los extremos de cadenas con óxido de etileno del 5 por ciento en peso) para la preparación de espumas moldeadas de elevada elasticidad adecuadas con formulaciones corrientes.

De modo similar se estudió en los Ejemplos 17 a 20 el efecto de variar la protección de los extremos de cadenas con óxido de etileno a un índice de hidroxilo. Las propiedades de la formulación de la espuma y de la espuma se muestran en la Tabla XXI. Los datos de la Tabla XXI reafirmaron las conclusiones alcanzadas antes junto con la Tabla XX y extienden el intervalo deseable de hidroxilos primarios a 35 por ciento en moles.

Los polioles de funcionalidad superior preparados con protección de extremos de cadenas con óxido de etileno de 5 y 7 por ciento (es decir, los de los Ejemplos 9-12, 15, 16, 19 y 20) redujeron la sensibilidad a la humedad de las espumas moldeadas de elevada

15



elasticidad hechas a partir de dichos polioles. Aunque el contenido de hidroxilo primario de estos polioles es inferior al de los polioles de espuma de elevada elasticidad comercial y corriente (preparados con 15 por ciento de óxido de etileno) cada uno de estos polioles proporciona espumas moldeadas con buena reactividad como se pone de manifiesto por sus excelentes características de desmoldeo.

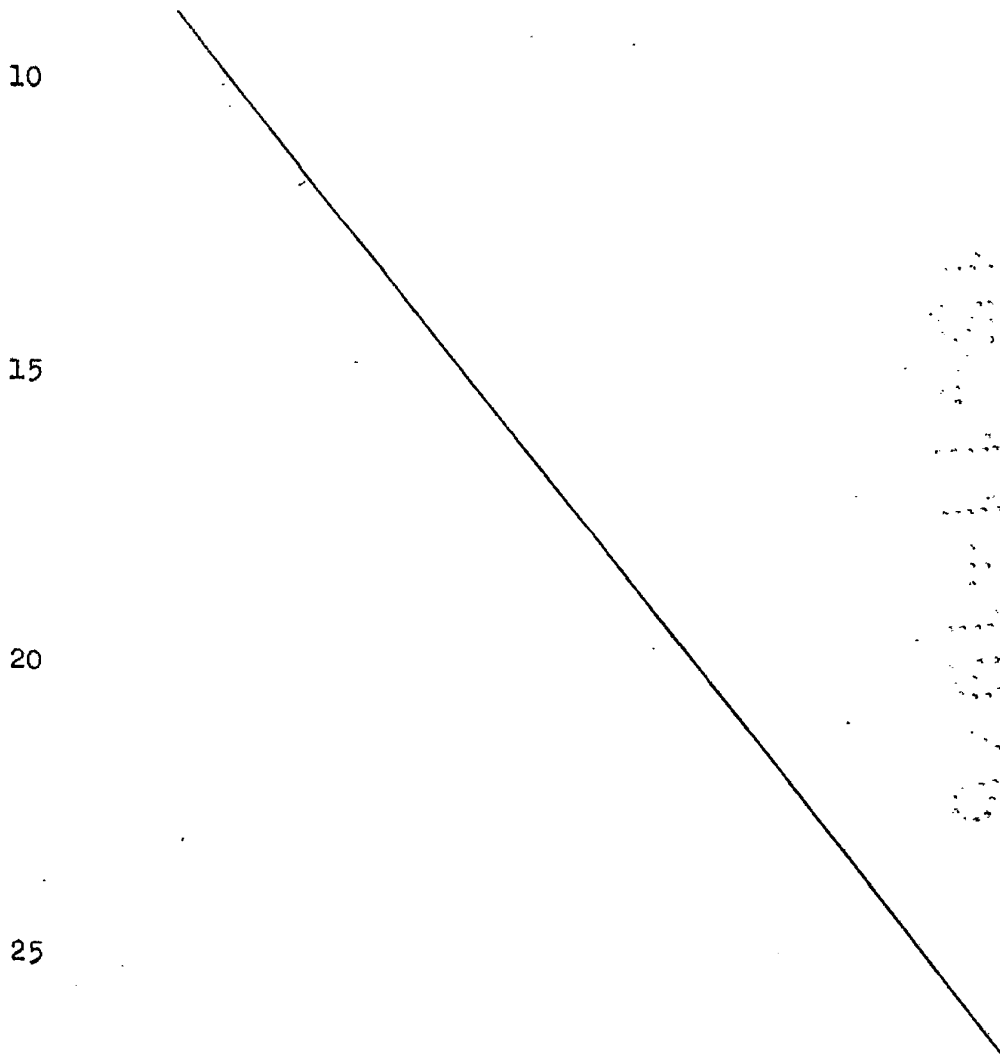




TABLA VIII

Preparación de los compuestos intermedios de poliol

Para los Ejemplos 9 a 12

	<u>Etapa 1</u>	<u>Etapa 3</u>
Carga del autoclave, kg		
Sorbita (acuosa al 70%) (a)	11,33	
Producto de la etapa 2		9
Datos de la eliminación de volátiles		
Temperatura, °C	125	
Presión, mm Hg	18-20	
Tiempo, horas	3	
Hidróxido de potasio, (escamas)	0,13 (b)	0,13 (c)
	<u>Etapa 2</u>	
Datos de la alimentación		
Oxido de propileno, kg	30,3	34
Temperatura, °C	115	110
Presión, kg/cm ² m. máx.	4,13	4,27
Tiempo de alimentación, horas	10	
Tiempo de "calentamiento", horas	2	
Análisis del poliol, sometido a eliminación de volátiles, en bruto		
Índice de hidroxilo	394	92,74
Alcalinidad, % KOH	0,13	0,063
Viscosidad, cks a 25°C	12.356	

-
- (a) Equivalente a 7,95 kg de sorbita anhidra
 - (b) KOH añadido después de un período de eliminación de volátiles de 3 horas y disuelto durante 1 hora a 125°C.
 - (c) KOH disuelto en el iniciador durante 1 hora a 125°C.



TABLA IX

Preparación de polioles

Ejemplo	9	10	11	12
<u>Etapa 4</u>				
Carga del autoclave, kg				
Iniciador de la Etapa 3 de la Tabla VIII	8,1	9,45	11,25	9,45
Hidróxido de potasio (escamas)	0,25	0,17	0,19	0,24
Período de agitación para disolver KOH, h.	2	2	2	2
Temperatura del reactor para disolver KOH, °C(1)	128-131	130	130	124-130
Temperatura durante la alimentación del óxido de propileno, °C	110	110	110	110
Alimentación de óxido de propileno, kg	28,35	24,3	24,3	26,1
Presión máxima, kg/cm ² m.	3,99	3,78	4,2	4,27
Período de alimentación, h.	9,5	10	17	10,5
Período de "calentamiento", h.	7	4	9	7
Período de eliminación de volátiles, h.	3	3	3	3
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm/Hg	20-24	20	20	18-20
Índice de hidroxilo	28,09	32,2	35,04	31,48
Alcalinidad, % KOH	0,25	0,24	0,22	0,22
<u>Etapa 5</u>				
Oxido de etileno añadido, cm ³	3140	2990	3050	2130
Temperatura de alimentación de óxido de etileno, °C	110	110	110	110
Período de alimentación de óxido de etileno, h.	2,67	1,83	1,58	1,50
Presión máxima, kg/cm ²	3,08	3,57	3,22	2,94
Período de "calentamiento", h.	1,75	1,25	0,75	2,0
Período de eliminación de volátiles, h.	1,0	1,0	1,0	1,0
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm/Hg.	20	20	20	18-19
Producto bruto recuperado, kg	36,85	31,05	33,61	35,01
Silicato de magnesio añadido, kg	0,73	0,62	0,66	0,70
Período de agitación, h.	9	9,5	8	8
Temperatura del reactor, °C	86-90	84-94	80-95	93
Ionol añadido, kg.	0,0072	0,0063	0,0067	0,0072
Período de filtración, h.	25	15,5	16	19
Filtrado recuperado, kg	33,84	28,89	30,73	32,44
Período de eliminación de volátiles, h.	3	3	3	3
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	99-102	96-108	100	100
Presión de eliminación de volátiles, mm/Hg	12-15	18-20	20-25	9-12
Producto refinado recuperado, kg	32,71	26,01	25,29	31,14

(1) Nitrógeno borbotado a través de la unidad para mantener el KOH en suspensión

(2) No hay razón aparente para un rendimiento bajo.



TABLA X
Propiedades de los polioles

<u>Polioles de los Ejemplos</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
<u>Análisis del producto:</u>				
Índice de hidroxilo	26,73	29,79	33,12	29,81
Índice de acidez	0,005	0,004	0,003	0,004
Agua, %	0,03	0,05	0,04	0,03
Alcalinidad total, meq/g	0,00005	0,00012	0,00007	0,00007
Viscosidad, cks a 25°C	1737	1494	1331	1496
Hidroxilos primarios, % en moles	67	67	57	53
Funcionalidad media	4,04	4,37	4,86	4,38
Oxietileno, %	7	7	7	4,8
Insaturación, meq/g	0,096	0,071	0,053	0,075



TABLA XI

Preparación de espumas de poliuretano
(Variación del Ind. OH del polioli)

Polioli (Ind.OH)	Testigo Polioli I (34)	6 (29,14)	8 (43,62)	9 (26,73)	10 (29,79)	11 (33,12)
<u>Formulación, pep</u>						
Polioli	60	60	60	60	60	60
Polímero-Polioli*	40	40	40	40	40	40
Agua	2,6					
Catalizador de amina I	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Catalizador de amina II	0,36	0,30	0,36	0,30	0,30	0,30
Catalizador de amina III	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Dilaurato de dibutilestano	0,015	0,03	0,015	0,03	0,03	0,03
Silicona I	1,7	1,7	1,5	1,7	1,7	1,7
Isocianato I	Indice 105					
<u>Propiedades físicas</u>						
Tiempo de salida del molde, segundos	60	61	52	60	61	63
Densidad global, g/l	48,06	48,06	49,02	47,73	47,26	47,58
Densidad del núcleo, g/l	42,93	42,29	43,89	42,13	41,33	41,81
Porosidad, 1/sg/m ²	48,04	120,06	114,8	152,4	138,3	140,9
Elasticidad, % de rebote de bola	62	66	63	66	64	69
<u>ILD (kg/50 cm²)</u>						
25%	3,006	3,05	3,56	2,93	2,99	3,24
65%	7,95	8,23	9,10	7,32	7,53	7,95
Recuperación del 25%, %	81,0	84,7	84,0	82,6	83,0	82,7
Relación de la carga, Resistencia a la tracción, kg/cm ²	2,65	2,70	2,56	2,50	2,51	2,46
Alargamiento, porcentaje	1,64	1,35	1,13	1,25	0,99	0,99
Resistencia al desgarramiento, kg/m	151	121	87	118	94	87
Deformación por compresión de 75%, %	32,48	19,9	15,53	24,27	17,67	14,81
Deformación por compresión de 75%, %	7,8	7,5	6,6	8,9	8,0	7,5
<u>Envejecimiento en húmedo (5 h a 120°C)</u>						
Deformación por compresión de 50%, %	18,9	13,5	13,4	13,6	12,0	12,3
Pérdida de carga, %	25,3	5,5	22,8	19,2	9,2	11,9
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>						
- Δ ILD/log de tiempo	0,072	0,066	0,070	0,070	0,064	0,065

* hecho a partir del polioli citado en la misma columna; preparación resumida en las Tablas IV y XV.



TABLA XII

Preparación de compuestos intermedios de poliol

Para los Ejemplos 13 a 20

	<u>Etapa 1</u>	<u>Etapa 3</u>	<u>Etapa 3</u> (repetición)	<u>Compues- to (e)</u>
Carga del autoclave, kg				
Sorbita (acuosa al 70%) (a)	25,17			
Etapa 2		20	20	
Hidróxido de potasio (escamas)	0,13 (b)	0,13(c)	0,13(c)	
Datos de eliminación de volátiles				
Temperatura, °C	126			
Presión, mm Hg	20			
Tiempo, horas	3			
Datos de la alimentación	<u>Etapa 2</u>			
Oxido de propileno, kg	30,33	33,75	33,75	
Temperatura, °C	110	112	112	
Presión, kg/cm ² m. máx.	3,99	4,13	4,2	
Tiempo de alimentación, horas	13	16	15	
Tiempo de "calentamiento", horas	3	5	7	
Análisis del producto bruto sometido a eliminación de volátiles				
Índice de hidróxilo	378	82,94	83,83	85,65
Alcalinidad, % KOH	0,085	0,302 (d)	0,276	0,262
Viscosidad, cksa 25°C	8.731	1.002	945	942

- (a) Equivalente a 7,95 kg de sorbita anhidra
- (b) Se añadió KOH después de un período de eliminación de volátiles de 3 horas y se disolvió durante 1 hora a 126°C.
- (c) Se disolvió KOH en el iniciador durante 1 hora a 125°C.
- (d) Se supuso una alcalinidad elevada debido al KOH residual dejado en el reactor
- (e) Composición de las dos experiencias de la Etapa 3 mostrada en esta Tabla y otra experiencia hecha esencialmente en las mismas condiciones.



TABLA XIII

Preparación de polioles

<u>Ejemplo</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
<u>Etapa 4</u>				
Carga del autoclave, kg				
Iniciador (composición de la Tabla XI)	10,8	10,8	10,8	10,8
Hidróxido de potasio (escamas)	0,049	0,081	0,081	0,081
Período de agitación para disolver KOH, h.	1	1	2	1
Temperatura del reactor para disolver KOH, °C(1)	130	130	130	125
Temperatura de la alimentación del óxido de propileno, °C	110	110	110	112
Oxido de propileno, kg	277	26,5	26	25
Presión, kg/cm ² m. máx.	4	4,1	3	4,2
Tiempo de alimentación, horas	14	9,5	8	11
Tiempo de "calentamiento", horas	9	6	3	6,5
Periodo de eliminación de volátiles, horas	-	3	3	3
Temperatura de eliminación de volátiles, °C		110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg		20	20	20
Índice de hidroxilo		30,93	38,73	31,51
Alcalinidad, % KOH		0,26	0,24	0,275
<u>Etapa 5</u>				
Alimentación de óxido de etileno, gramos		1367	1925	2682
Temperatura de la alimentación de óxido de etileno, °C		110	110	110
Tiempo de la alimentación de óxido de etileno, horas		0,83	0,62	2,5
Presiones, kg/cm ² m. máx.		1,4	2,2	2
Período de "calentamiento", horas		1	1	1
Periodo de eliminación de volátiles, horas	1	1	1	1
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	20	15	20	20
Producto bruto recuperado, kg	33	36	37	34,1
Silicato de magnesio, kg	0,71	0,70	0,74	0,67
Período de agitación, horas	24	10	12	9
Temperatura de refino, °C	91	93	100	92
Ionol añadido, kg	0,007	0,007	0,007	0,006
Período de filtración, horas	60	20	15	14
Filtrado recuperado, kg	30,7	33,5	34,1	29,1
Periodo de eliminación de volátiles, horas	30	30	30	30
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	99	100	100	95
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	7	5	5	3
Producto refinado recuperado, kg	29,1	31,8	32,5	25,5



TABLA XIII (continuación)

Ejemplo	17	18	19	20
<u>Etapa 4</u>				
Carga del autoclave, kg				
Iniciador (Compuesto de la Tabla XI)	13,5	13,5	13,5	13,5
Hidróxido de potasio (escamas)	0,049	0,072	0,072	0,072
Período de agitación para disolver KOH, horas	1	2	1	2
Temperatura del reactor para disolver KOH, °C(1)	130	130	130	130
Temperatura de la alimentación del óxido de propileno, °C	110	110	110	110
Oxido de propileno, kg	54,5	54,5	56,0	56
Presión, kg/cm ² m. máx.	60	36	62	51
Tiempo de alimentación, horas	13	11	17,5	9,5
Tiempo de "calentamiento", horas	6	2	5	5
Período de eliminación de volátiles, horas		3	3	3
Temperatura de eliminación de volátiles, °C		110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg		7	20	20
Índice de hidroxilo		34,22		35,8
Alcalinidad, % KOH		0,263		0,166
<u>Etapa 5</u>				
Alimentación de óxido de etileno, gramos	1176	2024	2803	
Temperatura de la alimentación de óxido de etileno, °C	110	110	110	
Tiempo de alimentación de óxido de etileno, horas	0,5	0,5	0,7	
Presiones, kg/cm ² m. máx.	24	14	24	
Período de "calentamiento", horas	1	1	1	
Período de eliminación de volátiles, horas	1	1	1	
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	110	110	
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg		20	20	20
Producto crudo recuperado, kg	83,1	78,5	76	82,5
Silicato de magnesio, kg	1,70	1,45	1,5	1,65
Período de agitación, horas	8	8	8	8
Temperatura de refinado, °C	89	94	100	100
Ionol añadido, kg	0,017		0,015	0,16
Período de filtración, horas	19	34	16	30
Filtrado recuperado, kg	80,9	75	71,5	72
Período de eliminación de volátiles, horas	3	4	3	3
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	100	100	100	100
Presión de eliminación de volátiles, mm Hg	7	5	<10	5
Producto refinado recuperado, kg	73,9	73,1	67,5	70,5

(1) Nitrógeno borbotado a través de la unidad para mantener el KOH en suspensión.



15 NOV. 1975

TABLA XIV

Propiedades de los polioles

<u>Ejemplos</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
<u>Análisis del producto:</u>				
Indice de hidroxilo	29,27	30,57	29,24	29,11
Indice de acidez	0,004	0,004	0,004	0,005
Agua, %	0,02	0,02	0,01	0,02
Alcalinidad total, meq/g	0,00009	0,00006	0,00011	0,00017
Viscosidad, cks a 25°C	1456	1478	1552	1522
Hidroxilo primario, % en moles	0	45	58	67
Funcionalidad media	4,6	4,35	4,17	4,15
Oxietileno, %	0	3,5	3,3*	6,2
Insaturación, meq/g	0,071	0,071	0,082	0,079
<u>Ejemplo</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
<u>Análisis del producto:</u>				
Indice de hidroxilo	34,33	34,01	35,88	32,78
Indice de acidez	0,003	0,007	0,008	0,006
Agua, %	0,02	0,01	0,02	0,03
Alcalinidad total, meq/g	0,00013	0,00010	0,00002	0,00007
Viscosidad, cks a 25°C	1293	1359	1202	1342
Hidroxilo primario, % en moles	0	39	38*	59
Funcionalidad media	4,76	4,59	4,61	4,71
Oxietileno, %	0	1,8*	3,1*	4,7*
Insaturación, meq/g	0,053	0,057	0,041	0,053

* Estos valores se cree que son erróneos, (es decir, demasiado bajos).



TABLA XV

Preparación de los polímeros/polioles

<u>Poliol del Ejemplo</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
Funcionalidad media*	4,04	4,37	4,86	4,38	4,6	4,35
Hidroxilo primario, % en moles *	67	67	57	53	0	45
Oxietileno, %	7	7	7	4,8	0	3,5
Temperatura de reacción, °C	120	120	120	120	120	120
Tiempo de permanencia, minutos	12	12	12	12	12	12
Contenido de monómero + VAZO en la alimentación, %	23,2	23,2	23,5	23,3	23,4	23,2
Concentración de VAZO, % en la alimentación total	0,40	0,40	0,41	0,41	0,41	0,40
Relación de acrilonitrilo a estireno en la alimentación, en peso	80/20	80/20	80/20	80/20	78/22	78/22
Caudal de la alimentación de polioliol, g/h	2131	2132	2158	2124	2122	2143
Caudal de la alimentación de monómero + VAZO, g/h	643	645	663	646	650	648
Peso del producto, g/h	2767	2762	2801	2764	2764	2785
Balance del materia, %	15218	9668	9802	13683	12438	14745
Acrilonitrilo residual, %	99,7	99,5	99,3	99,9	99,8	99,8
Estireno, %	1,71	1,73	1,80	1,55	1,36	1,50
TMSN, %	0,28	0,30	0,22	0,23	0,27	0,27
Conversiones, Acrilonitrilo, %	0,21	0,15	0,15	0,20	0,19	0,22
Estireno, %	90,6	90,6	90,3	91,6	92,4	91,6
Combinado, %	93,9	93,5	95,3	95,0	94,7	94,6
	91,3	91,1	91,3	92,3	92,9	92,3

* Por análisis.

15 NO. 1975



TABLA XVI
Preparación de los polímeros/poliolos

Poliol del Ejemplo	15	16	17	18	19	20
Funcionalidad media ^{**}	4,17	4,15	4,76	4,59	4,61	4,71
Hidroxilo primario, % en moles ^{**}	58	67	0	39	38 [*]	59
Oxietileno, ^{**} %	3,3 [*]	6,2	0	1,8 [*]	3,1 [*]	4,7 [*]
Temperatura de reacción, °C	120	120	120	120	120	120
Tiempo de permanencia, min	12	12	12	12	12	12
Contenido de monómero + VAZO en la alimentación, %	23,3	23,1	23,3	23,4	23,5	23,3
Conc. de VAZO, % en peso en la alimentación total	0,40	0,40	0,40	0,41	0,41	0,40
Relación de acrilonitrilo a estireno en la alimentación, en peso	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22
Caudal de alimentación del poliol, g/h	2137	2144	2127	2113	2110	2120
Caudal de alimentación del monómero + VAZO, g/h	650	645	646	645	646	643
Peso del producto, g/h	2796	2781	2766	2747	2748	2754
Peso del producto, g/h	16610	12531	13971	15195	14797	15147
Balance de materia, %	100,3	99,7	99,8	99,7	99,7	99,7
Acrilonitrilo residual, %	1,47	1,49	1,68	1,58	1,71	1,72
Estireno, %	0,30	0,29	0,39	0,35	0,39	0,35
TMSN, %	0,16	0,21	0,24	0,20	0,18	0,18
Conversión, Acrilonitrilo, %	91,7	91,6	90,6	91,2	90,5	90,4
Estireno, %	94,0	94,2	92,3	93,1	92,3	93,1
Combinado, %	92,2	92,2	91,0	91,6	90,9	91,0

* Se cree que estos valores son erróneos (es decir, demasiado bajos).

** Por análisis



TABLA XVII

Propiedades de los polímeros/poliolos

Polímero/poliol a partir del poliol del Ejemplo	9	10	11	12	13	14
Propiedades del producto sometido a eliminación de volátiles						
Poli A total por calc., %	16,86	16,88	17,03	17,10	16,89	16,59
Poli S total por calc., %	4,37	4,35	4,49	4,43	4,88	4,84
Polímero total por calc., %	21,23	21,23	21,52	21,53	21,77	21,43
Viscosidad a 25°C Hoesppler, cps	4632	3676	3172	3765	--	--
Brookfield, cps.	--	--	--	3890	3240	3400
Ind. hidroxilo: Calculado	21,06	23,47	25,99	23,39	22,90	24,02
Medido	20,45	23,15	25,43	22,95	22,51	23,68
Agua, %	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02
Estireno después de la eliminación de volátiles, %					0,03	--
Tamiz de 150 mallas, % que lo atraviesa	150	100	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm.	7	3	3	5	4	4
Tamiz de 700 mallas, tiempo, seg.	280	238	228	223	262	269
% que lo atraviesa	100	100	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm.	12	9	15	10	6	7
Sólidos centrifugables	1,67	1,61	1,65	1,67	1,78	1,71
Transmisión de la luz, %	-	-	-	77,5	-	-

15 NOV



TABLA XVIII

Propiedades de los polímeros/poliolos

Polímero/poliol a partir del poliol del Ejemplo	15	16	17	18	19	20
Propiedades del producto sometido a eliminación de volátiles						
Poli A total por calc., %	16,69	16,54	16,52	16,67	16,61	16,46
Poli S total por calc., %	4,82	4,80	4,74	4,80	4,78	4,78
Polímero total por calc., %	21,51	21,34	21,26	21,47	21,39	21,24
Viscosidad a 25°C Hoeppler, cps.	-	-	-	-	-	-
Brookfield, cps.	3.750	3.600	3.100	3.150	2.740	3.070
Ind. hidroxilo: Calculado	22,95	22,90	27,03	26,71	28,21	25,82
Medido	22,62	22,91	26,15	25,86	27,18	25,56
Agua, %	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03
Estireno después de la eliminación de volátiles, %	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
Tamiz de 150 mallas, % que lo atraviesa	100	100	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm	1	3	4	16	6	9
Tamiz de 700 mallas, tiempo, seg.	277	280	258	227	248	236
% que lo atraviesa	100	100	100	100	100	100
Sólidos retenidos por el tamiz, ppm	9	8	3	9	10	26
Sólidos centrifugables	1,88	1,70	1,70	1,83	1,84	1,62
Transmisión de la luz, %	-	-	-	-	-	-



TABLA XIX

RESUMEN DE LAS PROPIEDADES DE LOS POLIOLES INICIADOS CON SORBITA
Y DE LOS POLIMEROS/POLIOLES CON CONTENIDOS VARIABLES DE OXIDO DE
ETILENO

<u>Poliolos del Ejemplo</u>	13	14	15	16
Indice de hidroxilo, \neq	29,3	30,6	29,2	29,1
Contenido de oxietileno, %	0	3	5	7
Hidroxilos primarios, % en moles, \neq	0	45	58	67
Funcionalidad media \neq	4,60	4,35	4,17	4,15
Viscosidad, cks a 25°C	1456	1478	1552	1552
<u>Polímeros/poliolos</u>				
Indice de hidroxilo \neq	22,5	23,7	22,6	22,9
Relación VCN/STY	79/21	79/21	79/21	79/21
Viscosidad, cps a 25°C	3240	3400	3750	3600

\neq Por análisis

* Objetivo

15 (2)



TABLA XX

Preparación de espuma de poliuretano

(Variación de C_2H_4 a Ind. OH de 30)

Poliol del Ejemplo	13	13	14	14	14	12	15	16
Ind. OH del poliol \neq	29,3	29,3	30,6	30,6	30,6	29,8	29,2	29,1
Contenido de C_2H_4O del poliol, % \neq	0	0	3	3	3	5	5	7

Formulaciones, pep

Poliol	60							
Polímero-poliol \neq	40							
Agua	2,6							
Catalizador de amina I	0,10							
Catalizador de amina II	0,30							
Catalizador de amina III	0,30							

Dilaurato de dibutiles- taño	0,05	0,10	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Silicona II	2,0	5,0	1,7	2,0	3,0	1,7	1,7	1,7

Isocianato I Índice 105 \longrightarrow

Observaciones	Aplazado	Huecos y cel- das gran- des	Huecos y cel- cos gran- des	Huecos parcia- les y con- trac- ción	Buena	Bue- na	Buena
---------------	----------	-----------------------------------	-----------------------------------	---	-------	------------	-------

\neq Por análisis

\neq Objetivo

\neq Hecho a partir del polímero citado en la misma columna; prepara-
ción resumida en las Tablas XV y XVI



TABLA XX (Continuación)

Poliol del Ejemplo	13	13	14	14	14	12	15	16
<u>Propiedades físicas</u>								
Densidad global, g/l						46,93	48,06	48,54
Densidad del núcleo, g/l						42,29	46,13	45,34
Porosidad, l/sg/m ²						187,9	165,9	139,4
Elasticidad, % de rebote de bola						69	66	66
<u>ILD(g/50 cm²)</u>								
25%						40,2	39,9	48,3
65%						102,0	103,9	123,5
Recuperación del 25%, %						83,1	83,4	82,6
Relación de carga						2,54	2,60	2,56
Resistencia a la tracción, kg/cm ²						1,06	0,99	1,08
Alargamiento, porcentaje						104	102	98
Resistencia al desgarramiento, kg/m						17,49	16,78	14,28
Deformación por compresión del 75%, %						7,3	6,1	6,0
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>								
Deformación por compresión del 50%, %						12,7	10,9	11,7
Pérdida de carga, %						8,0	9,5	7,8
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>								
- Δ ILD/log de tiempo						0,065	--	--

TABLA XXI



Preparación de espuma de poliuretano

(Variación de C_2H_4O en el polioli a Ind. OH de 34)

Poliol del Ejemplo	17	18	19	20
Ind. OH del polio, \neq	34,3	34,0	35,9	32,8
Contenido de oxietileno, % *	0	3	5	7
<u>Formulaciones, pep</u>				
Poliol	60			
Polímero/poliol **	40			
Agua	2,6			
Catalizador de amina I	0,1			
Catalizador de amina II	0,3			
Catalizador de amina III	0,3			
Dilaurato de dibutilestaño	0,03			
Silicona I	2,0	1,7	1,7	1,7
Isocianato I	Indice 105			
<u>Observaciones</u>				
Tiempo de salida del molde, seg.	Aplasta da	Huecos	Huecos	Huecos
	--	70	65	64
<u>Propiedades Físicas</u>				
Densidad global, g/l		48,22	48,54	48,06
Densidad del núcleo, g/l	Not	42,77	43,73	42,45
Porosidad, l/sg/m ²		152,4	125,3	108,6
Elasticidad, % de rebote de bola		66	65	67
ILD (g/50 cm ²)				
25%	Tested	44,2	47,2	46,1
65%		110,7	119,0	113,0
Recuperación del 25%		84,2	84,0	84,5
Relación de carga		2,51	2,52	2,45
Resistencia a la tracción, kg/cm ²		0,92	1,09	0,95
Alargamiento, %		90	90	86
Resistencia al desgarramiento, kg/m		12,67	13,74	12,32
Deformación por compresión del 75%, %		5,7	6,1	6,4
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>				
Deformación por compresión del 50%, %		9,7	10,8	11,2
Pérdida de carga CLD del 50%, %		13,8	18,9	16,6
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>				
- Δ ILD/log de tiempo		0,063	0,064	0,063

\neq Por análisis

* Objetivo

** Hecho a partir del polioli citado en la misma columna; preparaciones resumidas en la Tabla XVI.



EJEMPLOS 21 a 24

Los Ejemplos 21 a 24 demuestran el uso de iniciadores de amina para producir polioles de acuerdo con la práctica del presente invento. Los detalles de la preparación de los compuestos intermedios de polioles y los polioles finales se muestran en las Tablas XXII y XXIII. Los procedimientos usados eran similares a los descritos antes para la preparación de polioles a partir de iniciadores de alcoholes polivalentes. Las propiedades de los polioles iniciados por amina se muestran en la Tabla XXIV.

Como se muestra en la Tabla XXV, las propiedades físicas de las espumas moldeadas de elevada elasticidad preparadas con polioles iniciados por amina son comparables a las obtenidas con los polioles de este invento basados en iniciadores que contienen hidroxilo y no se observaron mejoras significativas tanto para las propiedades de relajación de esfuerzos como las de envejecimiento en húmedo. La Tabla XXV muestra también que las espumas preparadas a partir de los polioles iniciados por amina eran superiores a las espumas de la técnica anterior. Puesto que estas formulaciones contenían solamente 60 pep de los polioles iniciados por amina, las reducciones adicionales en catálisis de amina deberían estar anticipadas para formulaciones basadas en unas 40



pep adicional del polímero/poliol iniciado por amina comparable (puesto que no se prepararon polímeros/poliolos a partir de los poliolos iniciados por amina de los Ejemplos 22 y 24, los polímeros/poliolos obtenidos a partir de los iniciadores con hidroxilo se usaron para preparar las espumas a partir de los poliolos de los Ejemplos 22 y 24 como se indica en la nota al pie (b) en la Tabla XXV). El mejor control de la reactividad de la formulación puede conseguirse probablemente por catálisis con amina, en lugar de la naturaleza catalítica inherente de los poliolos iniciados por amina.

15

20

25



TABLA XXII

Preparación de los compuestos intermedios de polioles
a partir de iniciadores de amina

<u>Ejemplo</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>(b)</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
Carga, gramos					
DETA-PO (a)	2078	1075			
Etilendiamina			825		
Producto intermedio a partir de (b)				1890	980
Hidróxido de potasio	20	20		20	15
Datos de la alimentación del óxido					
Óxido de propileno, gramos	6188	7178	3185	6311	7013
Temperatura, °C	110	110	89	110	110
Presión, kg/cm ² m. máx.	4,2	4,3	2	4,7	4,5
Tiempo de alimentación, horas	9,5	11	2,75	10,75	10,5
Tiempo de "calentamiento", horas	3	5,75	3	6	8
Análisis del producto bruto (c)					
Índice de hidróxilo	180,8	100,5		181,4	97,8
Alcalinidad, %					
KOH	0,14	0,175		0,199	0,169
Viscosidad, cks a 25°C	1008	767		713	615

-
- (a) Compuesto intermedio de poliol preparado a partir de un mol de dietilentriamina (DETA) y 5 moles de óxido de propileno. DETA era también el catalizador.
 - (b) Preparación del compuesto intermedio de poliol usado en los Ejemplos 23 y 24.
 - (c) Cada uno de los compuestos intermedios anteriores se catalizaron y se suministraron calientes al reactor usado para producir los productos de poliol final según se recoge en la Tabla XXVIII: En algunos casos fue necesario utilizar temperatura superior a 150°C para disolver el hidróxido de potasio.



TABLA XXIII

Preparación de polioles a partir de compuesto intermedios
 . iniciados por amina

Ejemplo	21	22	23	24
Carga del autoclave, kg				
intermedio etilendiamina	0	0	8,04	7,83
intermedio dietilentriamina	8,13	8,01	0	0
contenido de hidróxido de potasio	0,079	0,084	0,084	0,094
Temperatura durante la alimentación de óxido de propileno, °C	108-116	100-122	110	100-114
Alimentación de óxido de propileno, kg	25	25	27	27
Período de alimentación, horas	6,5	9,0	6,0	6,0
Presión máxima, kg/cm ² m.	3,8	3,85	3,9	3,4
Período de "calentamiento", h.	3,5	3,0	3,5	2
Presión final, kg/cm ² m.	0,2	0,14	0,14	0,14
Índice de hidroxilo	53,41	35,44	49,84	34,4
Adición del óxido de propileno adicional, kg	3,37	7,38	0,99	5,04
Índice de hidroxilo final	49,4	31,37	50,57	30,86
Alcalinidad, porcentaje de KOH	0,256	0,252	0,235	0,247
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	116-120	120	120	120
Presión de eliminación de volátiles, mm/Hg	7-5	5	7	5
Período de eliminación de volátiles, h	3	2	3	3
Oxido de etileno alimentado, kg	2,7	2,83	2,7	2,79
Temperatura de protección de los extremos de cadenas, °C	108-112	110-115	110-124	110
Períodos de alimentación y calentamiento, h	2	2	2,5	2,5
Temperatura de eliminación de volátiles, °C	110	110	110	110
Presión de eliminación de volátiles, mm/Hg	7	4	5	6-3
Producto bruto recuperado, kg	35	35,5	37	29 (1)
Silicato de magnesio	1,54	1,58	1,66	1,28
Período de agitación, a 100°C, h	8	8	8	8
Ionol añadido, kg	0,0069	0,007	0,007	0,005
Producto filtrado recuperado, kg	30,37	34	35,3	26
Período de filtración, h	13,5	17	21,5	6,0
Período de eliminación de volátiles final, h	3	3	3	3
Temperatura del autoclave, °C	120-99	100	100	100
Presión del autoclave, mm/Hg	4	5	5	5
Producto final recuperado, kg	27,2	31,8	34,2	25,4

(1) Pérdida estimada de 7,5 litros durante la transferencia por derramamiento.

15 NOV



TABLA XXIV

Propiedades de los polioles a partir de los iniciadores
de amina

<u>Ejemplo</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
Indice de hidroxilo, (a)	43,92	29,36	45,51	28,72
Agua, % (a)	0,013	0,014	0,017	0,018
Alcalinidad total meq/g (a)	0,405	0,197	0,327	0,157
Funcionalidad (a)	4,47	3,59	3,52	3,01
Hidroxilo primario, % en moles (b)	> 50	> 50	> 50	> 50

(a) por analisis

(b) Estimado; no se determinó el índice de hidroxilos primarios
pero puede determinarse por método derivado de RMN.



TABLA XXV

PREPARACION DE POLIURETANOS A PARTIR DE POLIOLES INICIADOS CON
AMINA

<u>Poliol del Ejemplo</u>	<u>6</u>	<u>22</u>	<u>24</u>
Iniciador	Sorbita	Dietilen triamina	Etilendia- mina
Ind. hidroxilo (analítico)	29,1	29,4	28,7
Funcionalidad media (analítica)	3,73	3,59	3,01
Viscosidad, cks a 25°C	1441	1343	1251
<u>Formulación, pep</u>			
Poliol	60	60	60
Polímero/poliol	40(a)	40(b)	40(b)
Agua	2,6	2,6	2,6
Catalizador de amina I	0,10	0,10	0,10
Catalizador de amina II	0,30	0,275	0,275
Catalizador de amina III	0,30	0,30	0,30
Dilaurato de dibutilestaño	0,03	0,03	0,03
Silicona I	1,7	1,7	2,0
Isocianato I	Indice	Indice	Indice
	105	105	105
<u>Propiedades físicas</u>			
Tiempo de salida del molde, seg	61	55	55
Densidad global, g/l	48,06	47,89	47,58
Densidad del núcleo, g/l	45,49	45,49	45,81
Porosidad, l/sg/m ²	120,1	125,3	135,7
Elasticidad, % de rebote de bola	66	65	65
<u>ILD(kg/50 cm²)</u>			
25%	43,7	40,7	42,0
65%	118,0	103,2	108,0
Recuperación del 25%	84,7	83,0	83,4
Relación de carga	2,70	2,54	2,58
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,35	1,37	1,65
Alargamiento, %	121	128	155
Resistencia al desgarramiento, kg/μ	19,99	27,67	32,84
Deformación por compresión del 75%, %	7,5	8,5	7,5
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>			
Deformación por compresión del 50%, %	13,5	16,1	15,9
Pérdida de carga, %	5,5	4,1	9,7
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>			
- Δ ILD/log de tiempo	0,066	0,068	0,068

(a) Obtenido como se ha descrito antes a partir del polioli del Ejemplo 6.

(b) Obtenido como se ha descrito antes a partir del polioli del Ejemplo 1.



EJEMPLOS 25

5 Se preparó un polioliol con esencialmente la misma composición que el Polioliol I pero teniendo 93% de grupos oxipropileno y 7% de grupos oxietileno. Las preparaciones de espuma en gran escala usando este polioliol y el Polímero/ polioliol proporcionaron espumas que tenían propiedades de desmoldeo deficientes usando una formulación como en la Tabla VII.

10 EJEMPLOS 26 A 33

Se llevó a cabo una comparación de espumas de poliuretano de elevada elasticidad de subida libre y moldeadas hechas a partir de polioles de este invento como único componente de polioliol y a partir de otros polioles y polímeros/polioles. Las formulaciones y propiedades de la espuma se muestran en la Tabla XXVI.

15 Como se muestra por los datos de la Tabla XXVI, se prepararon espumas moldeadas aceptables con el nuevo Polioliol del Ejemplo 12 como único componente de polioliol que usa Silicona II para la estabilización de las celdillas y negro de humo para abrir las celdillas. Comparado con el Polímero/polioliol I de la técnica anterior, esta espuma presenta cargas inferiores de aproximadamente 25 por ciento, valores de envejecimiento en húmedo mejorados y propiedades de relajación de esfuerzos superiores. Sin em-



bargo, el uso de este polioliol como único componente de polioliol da como resultado valores de resistencia a la tracción y resistencia al desgarramiento reducidos que pueden mejorarse usando este polioliol en combinación con un polímero/polioliol de este invento como se muestra en el Ejemplo:27.

Como se muestra también por los datos de la Tabla XXVI, las espumas de subida libre preparadas con Silicona I estaban cerradas y se contraían muy mal. Niveles inferiores de Silicona I (no mostrados en la Tabla XXVI) producen espumas con deficiente estabilización de celdillas. El uso de Silicona II proporcionó espumas de subida libre que no se contrajeron casi tanto como las basadas en Silicona I. La espuma preparada con el nuevo polioliol del Ejemplo 12 como único componente de polioliol presentaba solamente ligeros signos de contracción. La adición de "Negro de humo Coloidex nº 3" (1,0 pep) produjo espumas con carácter de celdilla incluso más abierta. En todos los casos, las espumas preparadas con el nuevo Polioliol I del Ejemplo 12 como único componente de polioliol fueron clasificadas significativamente mejores que las basadas en el Polioliol I de la técnica anterior como único componente de polioliol. Estudios similares (no mostrados en la Tabla XXVI) con el Polioliol II de la técnica anterior mostraron que las espumas se contraen incluso más que las espumas basadas en el Polioliol I.

TABLA XXVI



PREPARACION DE ESPUMAS DE POLIURETANO
(CON Y SIN POLIMERO/POLIOL)

<u>Ejemplo</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
<u>Formulaciones, pep</u>				
Poliol I (1)	60	--	100	--
Polímero/poliol I (2)	40	--	--	--
Poliol del Ejemplo 12	--	60	--	100(5)
Polímero/poliol del Ejemplo 12 (3)	--	40	--	--
Agua	2,6	2,6	2,6	2,6
Catalizador de amina I	0,10	0,10	0,10	0,10
Catalizador de amina II	0,36	0,30	0,30	0,30
Catalizador de amina III	0,30	0,30	0,30	0,30
Dilaurato de dibutilestaño	0,015	0,03	0,03	0,03
Silicona I	1,7	1,7	1,7	1,7
Silicona II	--	--	--	--
Negro de humo "Coloidex nº 3"	--	--	--	--
Isocianato I	Indice	Indice	Indice	Indice
	105	105	105	105
<u>Espumas de subida libre: (4)</u>				
<u>Observaciones</u>	<u>Sin contrac-</u>		<u>Contra-</u>	<u>Contra-</u>
	<u>ción</u>		<u>ción muy</u>	<u>ción muy</u>
			<u>mala</u>	<u>mala</u>
<u>Propiedades físicas</u>				
Densidad global, g/l	48,06	46,93	46,93	48,54
Densidad del núcleo, g/l	42,93	42,29	42,13	43,25
Porosidad, l/sg/m ²	84,04	187,9	77,26	165,52
Elasticidad, % de rebote de bola	62	69	56	66
<u>ILD (kg/50 cm²)</u>				
25%	3,01	2,80	1,88	2,11
65%	7,95	7,12	5,09	5,36
Recuperación del 25%	81,0	83,1	82,8	85,0
Relación de carga	2,65	2,54	2,71	2,55
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,64	1,06	1,39	0,89
Alargamiento, %	151	104	188	113
Resistencia al desgarramiento, kg/m	32,49	17,49	27,13	12,49
Deformación por compresión del 75%, %	151	104	188	113
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>				
Deformación por compresión del 50%, %	18,9	12,7	24,3	12,0
Pérdida de carga CLD del 50%, %	25,3	8,0	27,0	7,7
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>				
- Δ ILD/log de tiempo	0,072	0,065	--	--
<u>Inflamabilidad, ASTM D1692</u>				
Extensión del quemado, centímetros	--	--	--	--
Velocidad de quemado, cm/minutos	--	--	--	--

75 NOV 1954

TABLA XXVI (Continuación)

<u>Ejemplo</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
<u>Formulaciones, pep</u>				
Poliol 1 (1)	100	--	100	--
Polímero/poliol I (2)	--	--	--	--
Poliol del Ejemplo 12	--	100(5)	--	100(5)
Polímero/poliol del Ejemplo 12 (3)	--	--	--	--
Agua	2,6			
Catalizador de amina I	0,10			
Catalizador de amina II	0,30			
Catalizador de amina III	0,30			
Dilaurato de dibutilestano	0,03			
Silicona I	--	--	--	--
Silicona II	0,02	0,02	0,02	0,02
Negro de humo "Coloidex nº 3"	--	--	1,0	1,0
Isocianato I				
Espumas de subida libre: (4)				
Observaciones				
<u>Propiedades físicas</u>				
Densidad global, g/l	48,22	48,38	48,38	48,54
Densidad del núcleo, g/l	38,77	41,81	41,97	42,45
Porosidad, l/sg/m ²	349,9	407,2	356,5	404,5
Elasticidad, % de rebote de bola	67	70	67	72
ILD (kg/50 cm ²)				
25%	1,98	2,16	2,02	2,17
65%	6,05	5,54	5,23	5,58
Recuperación del 25%	84,4	85,8	82,8	85,2
Relación de carga	2,55	2,57	2,59	2,57
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,05	0,89	1,32	0,85
Alargamiento, %	162	121	188	116
Resistencia al desgarramiento, kg/m	26,77	12,49	31,95	14,64
Deformación pñr compresión del 75%, %	8,5	6,3	7,4	5,4
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>				
Deformación por compresión del 50%, %	13,9	8,1	13,8	8,6
Pérdida de carga CLD del 50%, %	27,3	10,5	27,9	9,1
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>				
- Δ ILD/log de tiempo	--	--	0,065	0,056
<u>Inflamabilidad, ASTM D1692</u>				
Extensión del quemado, centímetros	--	--	12,7	12,7
Velocidad de quemado, cm/minutos	--	--	8,6	11,2

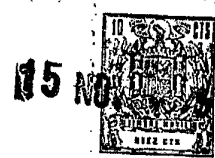


Notas al pie de la Tabla XXVI

- 5 (1) Polioliol de la técnica anterior comercialmente descrito antes.
- (2) Polímero/polioliol de la técnica anterior comercialmente disponible descrito antes.
- (3) Polímero/polioliol de este invento producido como se ha descrito antes a partir del polioliol del Ejemplo 12.
- 10 (4) Todas las otras propiedades son para espumas moldeadas. Las mismas formulaciones se usaron tanto para las espumas moldeadas como para las espumas de subida libre.
- (5) Polioliol obtenido como en el Ejemplo 12 pero a una escala mayor.

EJEMPLOS 34 a 37

- 15 Se hizo otra comparación de espumas de poliuretano moldeadas de elevada elasticidad hechas a partir de un polioliol de este invento como único componente de polioliol y a partir de otros polioliol y polímeros/polioliol. En estos Ejemplos se usó una formulación que tenía menos agua que la
- 20 formulación usada en los Ejemplos 25 a 33 y debería esperarse que produjera espumas que tuvieran mejor relajación de esfuerzos y peores propiedades de pérdida de carga por envejecimiento en húmedo. Los resultados se muestran en la Tabla XXVII y confirman la conclusión descrita antes a
- 25 partir de los resultados mostrados en la Tabla XXVI que se



refiere a la utilidad del polioli del Ejemplo 12 como
único componente de polioli.

TABLA XXVII
PREPARACION DE ESPUMAS DE POLIURETANO
(CON Y SIN POLIMERO/POLIOL)

<u>Ejemplo</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
<u>Formulaciones, pep</u>				
Poliol I ⁽¹⁾	60	--	100	--
Polímero/poliol I (2)	40	--	--	--
Poliol del Ejemplo 12	--	60	--	100 ⁽⁴⁾
Polímero/poliol del Ejemplo 12 ⁽³⁾	--	40	--	--
Agua	2,0			
Catalizador de amina I	0,10			
Catalizador de amina II	0,30			
Catalizador de amina III	0,30			
Dilaurato de dibutilestaño	0,03			
Silicona I	1,7			
Tricloromonofluorometano	5,0			
Isocianato I, Índice	105			
<u>Espuma moldeada:</u>	<u>Contra-</u>	<u>Ligera</u>	<u>Muy ma</u>	<u>Mala</u>
<u>Observaciones</u>	<u>ción</u>	<u>contra-</u>	<u>la con</u>	<u>trac-</u>
		<u>ción</u>	<u>trac-</u>	<u>ción</u>
			<u>ción</u>	<u>ción</u>
<u>Propiedades físicas</u>				
Densidad global, g/l	49,82	49,98	48,54	49,34
Densidad del núcleo, g/l	43,57	45,34	44,54	44,54
Porosidad, l/sg/m ²	80,9	152,4	89,3	174,8
Elasticidad, % de rebote de bola	58	66	53	65
<u>ILD (kg/50 cm²)</u>				
25%	2,25	2,02	1,39	1,65
65%	5,93	5,42	4,18	4,36
Recuperación del 25%	83,3	85,5	84,5	86,0
Relación de carga	2,64	2,68	3,00	2,65
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,39	0,77	0,99	0,58
Alargamiento, %	173	107	161	98
Resistencia al desgarramiento, kg/m	30,52	13,21	18,39	7,85
Deformación por compresión del 75%, %	9,6	8,0	14,4	8,9
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>				
Deformación por compresión del 50%, %	20,3	12,8	24,1	10,1
Pérdida de carga CLD del 50%, %	42,1	15,5	40,6	21,0
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>				
- Δ ILD/log de tiempo	0,065	0,057	--	--



Notas al pie de la Tabla XXVII

- (1) Polioliol de la técnica anterior comercialmente disponible descrito antes.
- (2) Polímero/polioliol de la técnica anterior comercialmente disponible descrito antes.
- (3) Polímero/polioliol de este invento producido como se ha descrito antes a partir del polioliol del Ejemplo 12.
- (4) Polioliol obtenido como en el Ejemplo 12 pero a mayor escala.

10

EJEMPLOS 38 a 41

Los experimentos se realizaron para determinar si la adición o no de un agente de reticulación (trietanolamina) a una formulación que contiene un polioliol de la técnica anterior y un polímero/polioliol de la técnica anterior darían como resultado espumas de poliuretano de propiedades de envejecimiento en húmedo y relajación de esfuerzos mejoradas. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla XXVIII. Los resultados muestran que las formulaciones que contienen el agente de reticulación daban como resultado espumas que tenían deformación por compresión en el envejecimiento en húmedo más deficiente.

15

20

25

15 NOV 1975



TABLA XXVIII

EFEECTO DE LA TRIETANOLAMINA (TEOA) SOBRE LAS PROPIEDADES
DE LA ESPUMA DE ELEVADA ELASTICIDAD

Ejemplo	38	39	40	41
<u>Formulaciones, pep</u>				
Poliol I	60			
Polímero/poliol I	40			
Agua	2,8			
Catalizador de amina I	0,08			
Trietáldiamina (Sólido)	0,08			
N-etilmorfolina	0,80			
Dilaurato de di ntilestaño	0,03			
Silicona I	1,5			
TEOA	—	1	2	4
Isocianato I	Indice	105		
Tiempo de salida del molde, seg.	68	56	53	40
<u>Propiedades físicas</u>				
Densidad global, g/l	44,37	45,17	46,94	50,14
Densidad del núcleo, g/l	41,33	40,21	40,53	42,13
Elasticidad, % de rebote de bola	63	63	63	64
<u>ILD (kg/50 cm²)</u>				
25%	1,89	1,92	2,08	2,33
65%	4,06	5,31	5,91	7,14
Relación de carga	2,67	2,76	2,92	3,07
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,59	1,32	1,32	1,23
Alargamiento, %	170	133	126	102
Resistencia al desgarramiento, kg/m	39,3	28,6	24,9	17,8
Deformación por compresión del 75%, %	9,4	9,4	8,7	8,1
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>				
Deformación por compresión del 50%, %	20,0	24,3	25,0	27,2
Pérdida de carga CLD, %	34,7	31,5	28,3	28,6



EJEMPLOS 42 a 47

Los experimentos se realizaron para determinar si disminuyendo o no la relación de TDI a AFPI daría como resultado espumas de poliuretano de propiedades de envejecimiento en húmedo y relajación de esfuerzos en una formulación que contiene un poliol de la técnica anterior y un polímero/poliol de la técnica anterior. Se emplearon para este fin isocianatos que tenían diversas relaciones de TDI a AFPI. Los resultados se muestran en las Tablas XXIX y XXX y no indican mejoras en las propiedades de relajación de esfuerzos cuando se aumenta la funcionalidad del isocianato.

15

20

25



TABLA XXIX

EFFECTO DE LAS RELACIONES TDI/AFPI EN LAS PROPIEDADES DE
LA ESPUMA DE HR

<u>Ejemplo</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
Poliol I	60					
Polímero/poliol I	40					
Agua	2,6					
Catalizador de amina I	0,87	0,10	0,13	0,136	0,15	0,17
Catalizador de amina II	0,32	0,36	0,48	0,49	0,53	0,60
Catalizador de amina III	0,26	0,30	0,40	0,41	0,44	0,50
Dilaurato de dibutilestaño	0,015					
Silicona I	1,5					
Relación de isocianato (Índice 100)						
TDI	100	80*	60	40	20	0
AFPI	0	20*	40	60	80	100
Tiempo de salida del molde, seg.	64	65	74	110	110	104
<u>Propiedades físicas</u>						
Densidad, total, g/l	47,58	48,38	47,74	48,38	48,54	48,54
Densidad, del núcleo, g/l	40,37	38,29	39,41	39,57	39,25	39,73
<u>ILD(kg/50 cm²)</u>						
25%	3,66	2,29	1,79	2,00	2,32	2,41
65%	7,94	6,15	5,67	5,73	6,07	6,35
Relación de carga	2,17	2,69	2,78	2,86	2,62	2,63
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,57	1,58	1,15	1,01	0,94	0,78
Alargamiento, %	200	177	135	107	98	72
Resistencia al desgarramiento, kg/m	64,3	32,1	21,4	16,1	12,5	8,9
<u>Deformación por compresión, %</u>						
75%	8,7	9,9	8,8	7,3	7,9	7,8
90%	7,6	8,8	7,7	7,5	7,1	7,1
<u>Envejecimiento en húmedo (5 horas a 120°C)</u>						
Deformación por compresión del 50%, %	13,2	19,7	25,1	19,0	16,8	12,2
Pérdida de carga, %	31,8	21,9	29,1	34,7	25,8	17,0

--v--
* Relación de TDI a AFPI utilizada en un procedimiento comercial de la técnica anterior.



TABLA XXX

Efecto de la relación TDI/AFPI sobre la velocidad de relajación de esfuerzos para espumas moldeadas de elevada elasticidad

<u>Ejemplo</u>	48	49
<u>Formulación, pep</u>		
Poliol I	60	60
Polímero/poliol I	40	40
Agua	2,8	2,8
Catalizador de amina I	0,08	0,08
Trietilendiamina (sólido)	0,08	0,08
N-etil-morfolina	0,80	0,80
Dilaurato de dibutilestaño	0,03	0,03
Silicona IV	0,75	0,75
Relación TDI/AFPI (Índice 100)	80/20*	70/30
<u>Velocidad de relajación de esfuerzos</u>		
- Δ ILD/log de tiempo	0,074	0,077

* La relación TDI a AFPI usada en un procedimiento comercial de la técnica anterior.

- REIVINDICACIONES -

5

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

10 1ª.- Un procedimiento para producir un polioxialcohileno-polioxi-etileno-poliol normalmente líquido que consta esencialmente de: (1) bloques de polioxialcohileno que constan de grupos de oxialcohileno que contienen
15 al menos 3 átomos de carbono, (2) bloques de polioxi-etileno que constan de grupos oxietileno, que bloquean los extremos de al menos el 35% en moles de tales bloques de polioxialcohileno y que están terminados por grupos
20 hidroxilos primarios, y (3) el residuo de al menos un iniciador, teniendo dicho poli-ol: (a) de 90 a 97 por ciento en peso de tales bloques de polioxialcohileno y de 10 a 3 por ciento en peso de tales bloques de polioxi-etileno, basado en el peso total de tales bloques en el poli-ol, (b) una media de al menos 3,2 grupos hidroxilos por molécula, (c) un índice de hidroxilo no
25



mayor de 45 y (d) al menos 35 por ciento en moles de grupos hidroxilos primarios, basado en los moles totales de grupos hidroxilos en el poliol; comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar un iniciador que tiene una media de al menos 3,2 grupos hidroxilos por molécula, primero con óxido de propileno y luego con óxido de etileno en presencia de un material básico como catalizador, para producir el polioxialcohileno-polioxietileno-poliol normalmente líquido.

5
10
15
20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reacción anteriormente descrita va seguida por una reacción subsiguiente que comprende hacer reaccionar al menos un monómero etilénicamente insaturado en el poliol por polimerización mediante radicales libres para producir una composición de polímero/poliol que consta esencialmente de una cantidad principal del poliol y una cantidad secundaria de un polímero, estando dicho polímero en forma de partículas que se dispersan de modo estable en el poliol.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el poliol tiene de 93 a 97 por ciento en peso de tales bloques de polioxialcohileno y de 7 a 3 por ciento en peso de tales bloques de polioxietileno, basado en el peso total de tales bloques

en el poliol.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el poliol tiene una media de 3,8 a 4,8 grupos hidroxilos por molécula.

5

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el poliol tiene un índice de hidroxilo de 25 a 35.

10

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el poliol tiene al menos 50% en moles de grupos hidroxilos primarios, basado en los moles totales de grupos hidroxilos en el poliol.

15

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el poliol tiene de 93 a 97 por ciento en peso de tales bloques de polioxialcohileno y de 7 a 3 por ciento en peso de tales bloques de polioxitileno, basado en el peso total de tales bloques en el poliol.

20

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el poliol tiene una media de 3,8 a 4,8 grupos hidroxilos por molécula.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el poliol tiene un índice de hidroxilo de 25 a 35.

25

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el poliol tiene al menos 50% en moles de grupos hidroxilos primarios, basado en los moles



totales de grupos hidroxilos en el polirol.

11a.- Un procedimiento para producir un polioxialcoholen-poliioxietilen-polirol normalmente líquido.

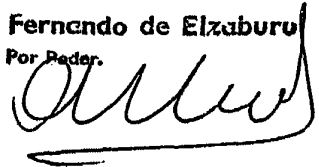
5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ciento diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27.12.1977

P.A. Fernando de Elzaburu
Por Poder.



21-4-77
VGD.





12 1975

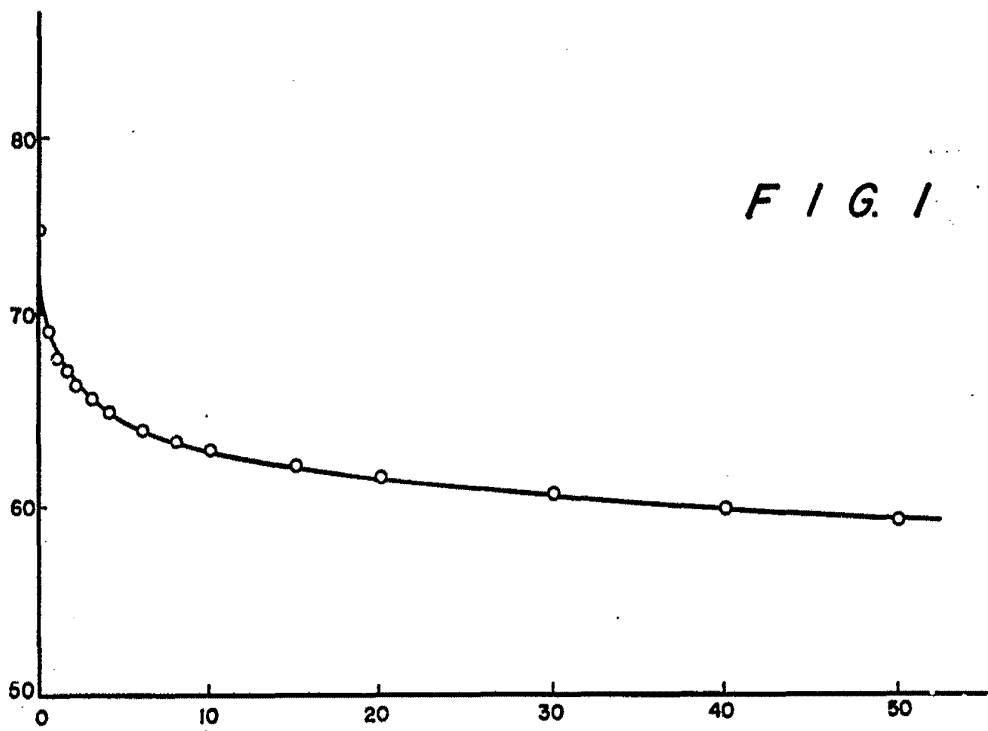
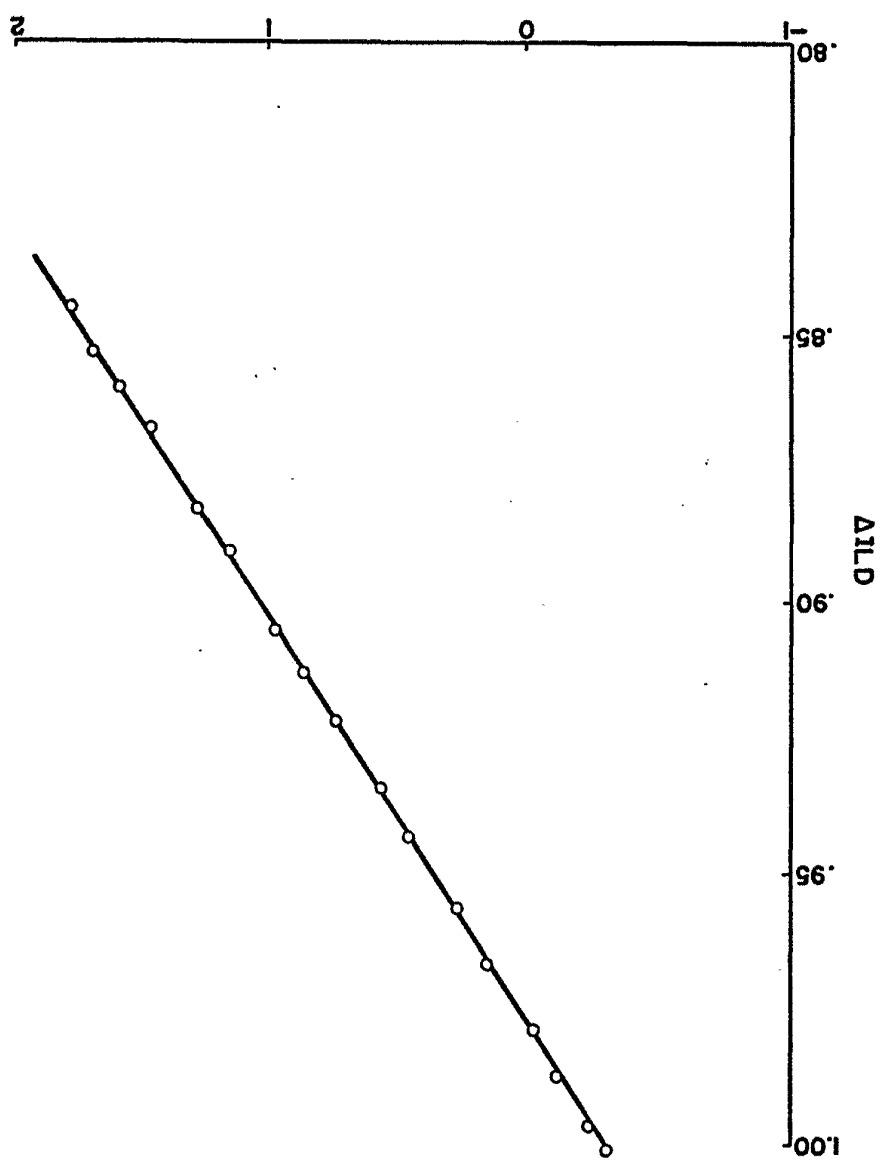


FIG. 1

Union Carbide Corp. E.I. du Pont
For Patent

For Federal
Furnace of Exadbury



F I G 2



12 NOV 1975

NO. 0000

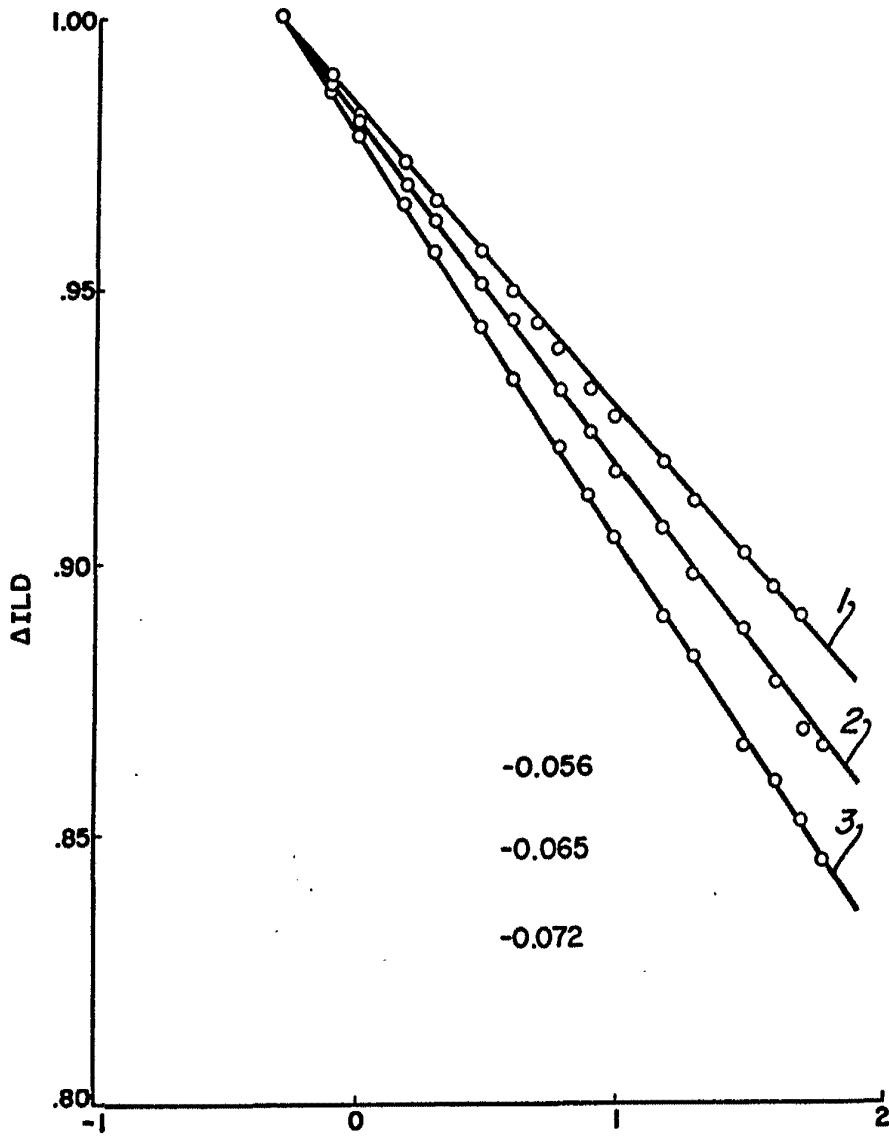
II/III

UNION CARBIDE CORPORATION



12 NOV. 1975

FIG. 3



Prepared by do Electrodo
Per [Signature]