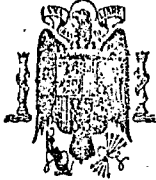


MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 MAR. 1978

**CONCEDIDA**

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	460.953	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	22-7-1.977	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
743.614	22-11-76	EE. UU.
807.590	20-6-77	EE. UU.

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA PRODUCIR UN POLIURETANO DE COLOR OSCURO"

71 SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION (C-10917-1-SP)

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

72 INVENTOR (ES)
William Allen Gill

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.467)

La presente invención se refiere a novedosos poliuretanos mejorados que son resistentes a la desintegración en polvo (chalking) o formación de tiza, al exponerlos a la intemperie, y a novedosas composiciones de polímero/poliol mejoradas para la fabricación de dichos poliuretanos mejorados. La presente invención también se refiere a novedosas composiciones de poliisocianato mejoradas para la fabricación de dichos poliuretanos y a novedosos métodos para fabricarlos.

Las dispersiones de polímero/poliol han sido utilizadas, y actualmente también lo son, en la producción de productos de poliuretano pigmentados, con una amplia variedad de propiedades convenientes. Cuando son pigmentados a colores medianos u oscuros tales como rojo, azul, verde o negro y son expuestos a la intemperie, tales productos de poliuretano inherentemente forman un polvo similar a la tiza y por lo tanto son inapropiados para utilizarlos como paragolpes, tableros, guarniciones y otros objetos destinados a aplicaciones al aire libre.

El arte anterior no revela ninguna solución a este problema. La presente invención se basa en el descubrimiento de que los metalocenos, tales como los derivados de cobaltoceno, niqueloceno, ferroceno y preferiblemente el ferroceno y sus polímeros, cuando están presentes en las cantidades adecuadas en estos productos de poliuretano pigmentados de media no a oscuro, imparten resistencia a la desintegración en polvo.

o formación de tiza. No se ha encontrado una técnica anterior que enseñe o sugiera mejoras en la resistencia a dicha formación de tiza por la incorporación de un metaloceno en los poliuretanos fabricados con polímero/poliol.

Los metalocenos, y particularmente el ferroceno, y sus derivados, han sido utilizados en polímeros y resinas para una amplia variedad de finalidades. Los efectos de los rayos ultravioleta e infrarrojos en ambientes especiales sobre una amplia variedad de recubrimientos que contienen derivados de ferroceno tales como el ferroceno de benzófilo, fueron informados por R. G. Schmitt y R. C. Hirt en J. Applied Polymer Science, Vol. 7, páginas 1565-1580 (1963). Este estudio incluyó un polímero poliuretano fabricado a partir de una resina de poliéster y polisocianato, pero no menciona ningún polímero poliuretano fabricado con un polímero/poliol. No se utilizó ferroceno insustituido. Además, el estudio no se ocupaba de los efectos de la formación de tiza ni de la reducción de los mismos.

La patente británica No. 1.406.581 se refiere al empleo del ferroceno como agente de supresión del humo para los poliuretanos fabricados con un poliol que no sea un polímero/poliol. Los problemas de la formación de tiza, o de su prevención, no se mencionan.

El ferroceno fue descubierto en 1951 (Nature, 168, 1039, 1951; J. Chem. Soc., 632, 1952) y fue incorporado por

primera vez en un polímero en 1955 cuando se polimerizó el ferroceno de vinilo (J. A. Chem. Soc., 77, 6295, 1955). Desde entonces se ha dedicado una cantidad significativa de trabajo de investigación a los polímeros de metalloceno, aunque por razones de disponibilidad y una química bien explorada del compuesto-padre, la mayoría de los polímeros investigados han sido derivados del ferroceno (Metallocene Polymers, Marcel Dekker, New York, 1970). El ferroceno sufre fácilmente reacciones de sustitución electrófila, tiende a estabilizar los iones carbonilo y radicalés que son alfa a los anillos de ciclopentadienilo, es térmicamente estable (hasta los 500°C). (F. A. Cotton y G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York, N.Y., 1972), pueden ser oxidados reversiblemente al ion ferricinio. (Polymer Science, USSR, 15(2), 358 (1973), actúa como un sensibilizador fotoquímico así como un apagador de estados de triplete generados fotoquímicamente, es un agente protector contra radiación UV, puede promover la semiconductividad en polímeros, y ha demostrado un efecto beneficioso sobre la temperatura de transición del estado vítreo ( $T_g$ ) de los polímeros de acrilato (Chem. Tech., 1, 416 (1971)). Estas propiedades y otras han impulsado la síntesis de una amplia variedad de polímeros de ferroceno durante los últimos 20 años, la mayoría de los cuales están descriptos en un número de buenas revisiones. (Metallocene Polymers", Marcel Dekker, New York, 1970; Polymer Science, USSR, (15(2), 358, 1973;

Chem. Tech., 1, 416, 1971; Advan. Macromol. Chem., 1, 1, 1968; J. Organometal. Chem., Annual Survey Covering The Year 1973, 79, 278, 1974).

Los polímeros de ferroceno son preparados en su mayor parte por técnicas de radicales libres o condensaciones catalizadas por ácidos. El núcleo ferroceno puede estar coligante de la cadena polimérica o <sup>ser</sup> parte del esqueleto del polímero. Como parte del esqueleto del polímero el ferroceno puede estar ligado heteroanularmente u homoanularmente y, si está ligado homoanularmente, puede presentar 1, 2 ó 1,3-isómeros. Incluidos entre los polímeros en los cuales el ferroceno forma parte del esqueleto del polímero se hallan los poliferrocenilenos (Dokl. Akad. Nauk. USSR, 132, 360, 1960; Dokl. Akad. Nauk. USSR, 138, 125, 1961; J. Organometal. Chem., 6, 76, 1966; H. Rosenberg y otros, 2nd. International Symposium on Organometallic Chemistry, Madison, Wisconsin, 1965; Abstr. Proc., p. 42; J. Organometal. Chem., 4, 475, 1965; J. Electrochem. Soc., 110, 15, 1963; British Pat. 1.136.699, 1968) una variedad de polímeros de ferroceno con puentes de carbono (J. Polymer Sci., C4, 1481, 1964; J. Org. Chem., 30, 4071, 1965; J. Polymer Sci., A3, 1499, 1965; Nature, 204, 179, 1964; Plaste Kautschuk, 10, 32, 1963; J. Polymer Sci., (A-1)7, 2689, 1979; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 121, 299, 1968; patente estadounidense No. 3.350.369) y polímeros de ferroceno con puente de heteroátomos tales como oxígeno (J. Macromol. Chem., 1, 611,

1966; J. Macromol. Chem., 1, 595, 1966) nitrógeno, (Polymer Science, USSR, 15(2), 158, 1973), boro (J. Macromol. Sci., A2, 751, 1968; R. Rosenberg y F. L. Hedberg, 3rd. International Symposium on Organometallic Chemistry, Munich, 1967; Abstract., p. 108) y silicio (J. Org. Chem., 26, 1790, 1961; patente estadounidense 3.060.215; Makromol. Chem., 83, 148, 1965; Am. Chem. Soc. Org. Coatings, Plastics Preprints, 31, 254, 1971; J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 12, 837, 1974).

Los polímeros con ferroceno colgante de la cadena de polímero incluyen a los poli(ferrocenos de vinilo), (J. Am. Chem. Soc., 77, 6295, 1955; Chem. Tech., 1, 416, 1971; W. F. Fitzgerald, Jr., Ph.D. Thesis, Purdue U., West Lafayette, Ind., 1963; J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1049, 1975; Macromolecules, 3, 746, 1970; J. Macromol. Sci. Chem., A8(5), 923, 1974) poli(ferrocenilacrilatos) (Chem. Tech., 1, 4.6, 1971; J. Polymer Sci., C(4), 1481, 1966) poli(etinilferrocenos) y otros polímeros conjugados, y poli(ferricinio) en forma de sales (Chem. Tech., 1, 416, 1971; J. Polymer Sci., C(4), 1481, 1966).

Una amplia variedad de polímeros que contienen ferroceno y derivados de ferroceno tales como el ferroceno de vinilo y otros monómeros, polímeros y copolímeros de ferroceno han sido informados en la bibliografía incluyendo Organometallic Compounds, Septiembre 5, 1975, Vol. 27, páginas 156-166 y las referencias citadas en las mismas; J. Polymer Science, 1961, Vol. 54, pp. 651-656; Macromolecules, 1971, Vol. 4,

pp. 155-161, 291-297; J. Paint Technology, 1974, Vol 46, pp. 35-40; J. Paint Technology, 1967, Vol. 39, pp. 569-592; ACS Div. Org. Coatings and Plastics Chemistry, 1975, Vol. 35, pp. 251-254; Patentes estadounidenses Nos. 3.847.871 y 3.926.881 y patente británica No. 1.395.655. Ninguno de estos informes, patentes o referencias citados menciona en ninguno de ellos a los poliuretanos fabricados a partir de polímero/poliol, formación de tiza en tales poliuretanos cuando son sometidos a la intemperie o la prevención de tal formación de tiza.

La presente invención está basada sobre el descubrimiento de que la incorporación de una pequeña cantidad de metaloceno, tal como ferroceno, un derivado de ferroceno, cobaltoceno o niqueloceno en un poliuretano de coloración mediana a oscura, que es fabricado con un polímero/poliol y que sufre formación de tiza al exponerlo a la intemperie, imparte resistencia a la formación de tiza en el poliuretano.

El análisis infrarrojo de la tiza raspada de la superficie de poliuretanos con base de polímero/poliol, de pigmentación negra, sin proteger, que han sido sometidos a condiciones de intemperie simuladas y aceleradas indicó que la tiza comprende principalmente el segmento de polímero del polímero/poliol empleado en la fabricación del poliuretano. Sin desear quedar atados por ninguna teoría, se ha teorizado que el proceso de intemperización disipaba la red de uretano en

la superficie, esponiendo así al polímero de vinilo o fragmentos del mismo como una tiza blanca. El metaloceno puede ser incorporado en la composición de polímero/poliol antes de mezclarlo y reaccionar con el poliisocianato o puede ser incorporado en la composición de poliisocianato antes de mezclar y reaccionar con el polímero/poliol. La presente invención provee así novedosas composiciones de polímero/poliol, novedosas composiciones de poliisocianato y novedosos poliuretanos que contienen un metaloceno. La presente invención también proporciona métodos para producir poliuretanos que tienen mejorada resistencia a la formación de tiza de polímero/poliol y poliisocianatos. La invención es aplicable a productos de poliuretano espumosos así como no espumosos, tales como las partes de automotores exteriores negras, incluso tiras de rozamiento de paragolpes, uñas de paragolpes, molduras laterales y paragolpes completos. La invención elimina la necesidad de recubrimientos resistentes a la intemperie y hace a los poliuretanos pigmentados de mediano a oscuro con base de polímero/poliol apropiados para una amplia variedad de aplicaciones exteriores.

Las composiciones de polímero/poliol de acuerdo con esta invención son dispersiones líquidas estables de un polímero en un poliol y contienen un metaloceno de la clase que consta de ferroceno (bis-ciclopentadienil hierro) y derivados del mismo (por ejemplo, polímeros de ferroceno), níqueloceno (bis-ciclopentadienil níquel) y cobaltoceno (bis-ciclopentadienil cobalto) en una cantidad eficaz para impartir resis-

cia contra la formación de tiza superficial inducida por la intemperie de los poliuretanos fabricados con composiciones de polímero/poliol. La cantidad precisa de metaloceno usada no es estrechamente crítica y puede variar en amplios márgenes. Las cantidades de ferroceno de aproximadamente 0,035 por ciento ponderal o menos sobre la base del peso del producto de poliuretano son eficaces, así como las cantidades de hasta aproximadamente el 2,5 por ciento ponderal o más sobre la base del peso del producto de poliuretano. Cantidades de derivado de ferroceno, por ejemplo, los polímeros de ferroceno tales como el polímero de 2,2-diferrocenilpropano, de aproximadamente 0,007 hasta aproximadamente 0,7 por ciento ponderal o más elevadas sobre la base del peso del poliuretano son eficaces. Los metalocenos mencionados precedentemente son conocidos, haciendo referencia a J. Paint Technology, 1967, Vol. 39, pp. 576-584, y la bibliografía citada en el mismo para los detalles respecto a la preparación y propiedades de estos metalocenos. Los derivados de ferroceno revelados en la patente estadounidense No. 3.926.881 y las referencias dadas en la misma, en las columnas 2 y 3, son apropiados para usarlos en esta patente y dichas referencias citadas en la misma son incorporadas en esta memoria como referencias. Las parafinas cloradas requeridas para los fines de la patente estadounidense No. 3.926.881 no proporcionan una ventaja especial en la presente invención y se pueden omitir si se lo desea. En

efecto, la presencia de parafinas cloradas puede ser perjudicial en la presente invención desde el punto de vista de impartir demasiada plastificación o posiblemente impedir la catálisis en la reacción de formación de poliuretano.

Los polímero/polioles presentes en las novedosas composiciones de polímero/poliol de acuerdo con la presente invención también son conocidos, siendo las patentes básicas las patentes de Stenberg, estadounidenses Nos. 3.304.273; 3.383.351, Re. 28.715 (reemisión de la No. 3.383.351) y 3.523.093. Revelaciones posteriores de polímero/polioles incluyen las patentes canadienses Nos. 735.010 y 785.835, de Scharf y otros y Kuryla; la patente estadounidense de Fizzini y otros No. 3.823.201; la solicitud de patente estadounidense de Ramlow y otros, No. Serie 431.080, presentada el 7 de enero de 1974; la patente estadounidense de Ramlow y otros No. 3.953.393; y la patente estadounidense de DeWald 3.655.553. Estos polímero polioles, así como otros apropiados, se pueden emplear aquí.

El polímero del polímero/poliol es formado polimerizando uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizables.

La proporción de polímero en el polímero/poliol puede comprender desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 50 por ciento ponderal, preferiblemente desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 35 por ciento ponderal, sobre la base

del peso total del polímero/poliol. El polímero preferiblemente es formado in situ.

Sustancialmente se puede emplear en la presente invención cualquiera de los poliols usados anteriormente en el arte para fabricar los polímero/polioles. Son ilustrativos de los poliols útiles para producir composiciones de polímero/poliol de acuerdo con esta invención los polihidroxiálcanos, los polioxiálquilen poliols o lo similar. Entre los poliols que se pueden emplear se hallan los seleccionados entre una o más de las siguientes clases de composiciones, juntas o en mezcla, conocidas de quienes son expertos en el arte de los poliuretanos:

- (a) Aduetos de óxido de alquileno de polihidroxiálcanos;
- (b) Aduetos de óxido de alquileno de azúcares no reductores y derivados de azúcar;
- (c) Aduetos de óxido de alquileno de <sup>ácidos</sup> fosforados y polifosforados;
- (d) Aduetos de óxido de alquileno de polifenoles;
- (e) Los poliols de aceites naturales tales como aceite de ricino y lo similar.

Los aduetos de óxido de alquileno de polihidroxiálcanos ilustrativos incluyen, entre otros, a los aduetos de óxido de alquileno del etilenglicol, propilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxiбутано, 1,4-dihidroxiбутано, 1,4-, 1,5- y 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6- y

1,8-dihidroxiocetano, 1,10-dihidroxi-decano, glicerina, 1,2,4-trihidroxibutano, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol,  $\epsilon$ -prolactona, policaprolactona, xilitol, arabitol, sorbitol, manitol, y lo similar. Una clase preferida de aductos de óxido de alquileo de polihidroxi-alcanos son los aductos de óxido de propileno y los aductos de óxido de propileno-óxido de etileno de los di- y/o tri-hidroxi-alcanos.

Los aductos de óxido de alquileo de los ácidos de fósforo y polifósforo son otra clase útil de polioles. El óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, los epoxibutanos, 3-cloro-1,2-epoxipropano y lo similar son los óxidos de alquileo preferidos. El ácido fosfórico, el ácido fosforoso, los ácidos polifosfóricos tales como el ácido tripolifosfórico, los ácidos polimetafosfóricos, y lo similar son convenientes para emplearlos a este respecto.

Los polioles empleados pueden tener los números de hidroxilo que varían dentro de un amplio margen. En general, los números de hidroxilo de los polioles empleados en la invención pueden estar comprendidos desde aproximadamente 20 y menos, hasta aproximadamente 850 y más. El número de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesario para la hidrólisis completa del derivado totalmente acetilado o ftalato preparado a partir de un gramo de poliol. El número de hidroxilo también se puede definir

por la ecuación:

$$OH = \frac{56.1 \times 1000 \times f}{p. m.}$$

en la cual OH = número de hidroxilo del poliol

f = funcionalidad, es decir, número promedio de grupos hidroxilo por molécula de poliol

p.m. = peso molecular del poliol.

El poliol exacto empleado depende del uso final del producto poliuretano a ser producido. El peso molecular o el número de hidroxilo se selecciona apropiadamente para dar como resultado espumas o elastómeros flexibles o semiflexibles cuando el polímero/poliol producido a partir del poliol es convertido al poliuretano. Los polioles preferiblemente poseen un número de hidroxilo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 para espumas semiflexibles y desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 70 para espumas flexibles pero pueden ser de apenas 20. Tales límites no se desea que sean restrictivos, sino que son simplemente ilustrativos del gran número de combinaciones posibles de los co-reactivos de poliol precedentes.

Los polioles más preferidos empleados en la presente invención incluyen a los poli(oxipropilén)glicoles, trioles y polioles de más elevada funcionalidad. Estos polioles también incluyen poli(oxipropilén-oxietilén)polioles; sin embar-

go, convenientemente, el contenido de oxietileno debe comprender menos del 80 por ciento del total y preferiblemente menos del 60 por ciento. El óxido de etileno cuando se utiliza, puede ser incorporado en cualquier forma a lo largo de la cadena polimérica. Expresado de otro modo, el óxido de etileno puede ser incorporado ya sea en bloques internos, como los bloques terminales, o puede ser distribuido aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica. Con la mayor preferencia, el óxido de etileno, cuando se emplea, es incorporado como bloques terminales, es decir, unidades de "tapa". Como es ya conocido en el arte, los polioles que tienen la mayor preferencia en esta memoria contienen cantidades variadas de insaturación. Como lo enseña Stamberger, la insaturación en sí misma no afecta en ninguna manera perjudicial la formación de los polímero/polioles usados en la presente invención excepto en el caso en que el grado o tipo de insaturación es tal elevada o eficaz como para dar como resultado un gel o un sólido.

Los monómeros insaturados etilénicamente polimerizables que se pueden usar para fabricar los polímero/polioles empleados en esta invención incluyen los monómeros de hidrocarburos insaturados etilénicamente polimerizables y los monómeros orgánicos insaturados etilénicamente polimerizables cuyas moléculas están compuestas por carbono, hidrógeno y por lo menos uno entre O, S ó N. Estos monómeros están caracteri

zados por la presencia en los mismos de por lo menos un grupo insaturado etilénico polimerizable del tipo C = C. Los monómeros se pueden usar simplemente o en combinación para producir composiciones reactivas de homopolímero/políol o de copolímero/políol.

Estos monómeros son bien conocidos en el arte e incluyen los monómeros hidrocarburos tales como estireno, alfa-metilestireno, metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno y lo similar; los monómeros de acrílico y acrílico sustituido tales como ácido acrílico, ácido metaacrílico, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metaacrilato de 2-hidroxietilo, metaacrilato de metilo, metaacrilato de octilo, acrilonitrilo, metaacrilonitrilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metaacrilato de fenilo, N,N-dimetilacrilamida y lo similar; ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinilcetonas, etc., tales como acetato de vinilo, alcohol vinílico, butirato de vinilo, acrilato de vinilo, metaacrilato de vinilo, N-vinil-pirrolidona, y lo similar; los haluros vinílicos y haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo y cloruro de vinilideno y lo similar; metaacrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de glicidilo, alcohol alílico, vinil piridina, y lo similar. Cualquiera de los monómeros polimerizables conocidos puede ser empleado y los compuestos enumerados precedentemente son ilustrati-

vos y no restrictivos de los monómeros apropiados para emplear en esta invención. Si se lo desea, puede estar presente cualquiera de los agentes de transferencia de cadena conocidos.

El monómero preferido usado para fabricar el polímero del polímero/poliol empleado en esta invención es el acrilonitrilo solo como un homopolímero o en combinación con estireno o metacrilato de metilo como copolímero. Las proporciones ponderales relativas de acrilonitrilo a estireno están comprendidas ilustrativamente desde aproximadamente 20:80 hasta aproximadamente 100:0, preferiblemente desde aproximadamente 25:75 a 100:0 y más preferiblemente, cuando se usan polioles de bajo peso molecular, por ejemplo por debajo de alrededor de 2000, la relación ponderal debe ser de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 85:15.

Los catalizadores útiles para producir el polímero en las composiciones polímero/poliol de acuerdo con la presente invención son el tipo de radical libre de catalizadores de polimerización del vinilo, tales como los peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos y los compuestos azo o cualquier otro catalizador apropiado especificado en las patentes y solicitud mencionadas precedentemente. Son ilustrativos de tales catalizadores el 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, peróxido de dibenzóilo, peróxido de lauroilo, peróxido de di-t-butilo, carbonato de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etilhexa-

noato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, hexoato de 2,5-dimetil-hexano-2,5-di-per-2-etilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, perftalato de di-t-butilo y lo similar. El catalizador preferido es el azobis(isobutironitrilo) dado que no imparte ningún olor desagradable al producto ni requiere una manipulación especial en la fábrica debido a posibles peligros.

La concentración del catalizador no es crítica y se puede variar dentro de amplios límites. Como un margen representativo, la concentración puede variar desde alrededor de 0,1 a alrededor de 5,0 por ciento ponderal, sobre la base del suministro total al reactor. Hasta cierto punto, los aumentos en la concentración del catalizador dan como resultado un aumento en la conversión del monómero pero los aumentos ulteriores no aumentan la conversión sustancialmente. Por otra parte, aumentar la concentración del catalizador mejora en forma creciente la estabilidad del producto. La concentración de catalizador que se seleccione será habitualmente un valor óptimo considerando todos los factores, incluso los costos.

La polimerización también se puede poner en práctica con un solvente orgánico inerte presente, que no disuelva al polímero. Son ilustrativos del mismo el tolueno, benceno y lo similar, incluyendo aquellos conocidos en el arte como solventes apropiados para la polimerización de monómeros de vinilo.

El único requisito en la selección del solvente y el poliol es que no interfieran con la reacción de polimerización del monómero. Cuando se usa un solvente inorgánico inerte, generalmente es eliminado de la mezcla de reacción por medios convencionales antes que el polímero/poliol se utilice para producir espumas de poliuretano.

El margen de temperatura usado en la polimerización no es crítico y puede variar desde alrededor de 80°C o menos hasta alrededor de 150°C o posiblemente más, siendo el margen preferido desde aproximadamente 105°C hasta aproximadamente 135°C. El catalizador y la temperatura se deben seleccionar de manera que el catalizador tenga una velocidad de descomposición razonable con respecto al tiempo de permanencia en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de alimentación para un reactor semi-discontinuo.

El procedimiento preferido empleado para producir los polímero/polioles usados en esta invención comprende la polimerización de los monómeros en el poliol mientras se mantiene una relación de monómero a poliol baja a través de la mezcla de reacción durante la polimerización. Esto provee en el caso preferido un polímero/poliol en el cual esencialmente todas las partículas de polímero tienen diámetros inferiores a treinta micrones y en algunos casos menos de un micrón. Dichas relaciones bajas se logran empleando condiciones de procedimiento que proporcionan una rápida conversión de monómero

a polímero. En la práctica, se mantiene una baja relación de monómero a polirol, en el caso de una operación en semi-discontinuo y en continuo, por el control de la temperatura y las condiciones de mezclado y, en el caso de operación en semi-discontinuo, también por el largo agregado de los monómeros al polirol. El procedimiento se puede poner en práctica de diversas maneras tales como por una reacción en semi-discontinuo, un reactor con tanque agitado en contramezclado continuo, etc. Para este último, se puede emplear una segunda etapa para aumentar por incrementos las conversiones de los monómeros. Las condiciones de mezclado empleadas son las alcanzadas con el uso de un reactor de contramezclado (por ejemplo un matraz agitado o un autoclave agitado). Tales reactores mantienen a la mezcla de reacción relativamente homogénea y de este modo previenen las altas relaciones localizadas de monómero a polirol tales como las que ocurren en determinados reactores tubulares (por ejemplo, en las primeras etapas de los reactores "Marco" cuando se hacen funcionar tales reactores convencionalmente, agregando todo el monómero a la primera etapa).

Cuando se emplea un procedimiento semi-discontinuo, se pueden hacer variar los tiempos de alimentación (así como la proporción de polirol en el reactor en el arranque versus el polirol alimentado con el monómero) para efectuar cambios en la viscosidad del producto. Por lo general, los tiempos de ali-

mentación más prolongados dan como resultados mayores viscosidades en el producto y pueden permitir el uso de márgenes de acrilonitrilo a estireno más amplios para un contenido de poliol y polímero dado.

El polímero/poliol crudo contiene generalmente cantidades menores de monómeros sin reaccionar. Tales monómeros residuales pueden ser convertidos a polímero adicional empleando una operación en dos etapas en la cual el producto de la primera etapa (reactor contra-mezclado) se hace pasar a una segunda etapa que puede ser un reactor Marco que funciona convencionalmente o un reactor de tanque sin agitación.

La temperatura preferida empleada para la producción de polímero/polioles usados en esta invención es cualquier temperatura a la cual la media vida del catalizador no es más de aproximadamente 25 por ciento del tiempo de permanencia en el reactor. Como ilustración, la media vida del catalizador a una temperatura de reacción dada puede no ser mayor de seis minutos (preferiblemente no mayor de 1,5 a 2 minutos). Las medias vidas de los catalizadores se vuelven más cortas al elevar la temperatura. A modo de ilustración, el azo-bis-isobutironitrilo tiene una media vida de seis minutos a 100°C. La temperatura máxima empleada no es estrechamente crítica pero debe ser inferior a la temperatura a la cual ocurre una descomposición significativa de los reactivos o el producto.

En el procedimiento empleado para producir los polí-

mero/polióles usados en la presente invención, los monómeros son polimerizados preferiblemente en el poliól. Generalmente los monómeros son solubles en el poliól. Se ha encontrado que disolviendo primero los monómeros en una porción menor del poliól y agregando la solución así formada al resto del poliól a la temperatura de reacción se facilita el mezclado de los monómeros y el poliól y se puede reducir o eliminar la contaminación del reactor. Cuando los monómeros no son solubles en el poliól, se pueden usar técnicas conocidas (por ejemplo, disolución de los monómeros insolubles en otro solvente para dispersar los monómeros en el poliól antes de la polimerización. La conversión de los monómeros a polímeros lograda por este procedimiento es notablemente elevada (por ejemplo, conversiones de por lo menos 72% al 95% de los monómeros son logradas generalmente).

En el caso de la copolimerización de acrilonitrilo y estireno la relación de acrilonitrilo a estireno en el polímero es siempre ligeramente inferior que la relación de acrilonitrilo a monómero estireno en la alimentación porque el estireno tiende a reaccionar ligeramente más rápido que el acrilonitrilo. Por ejemplo, si se alimentaran los monómeros acrilonitrilo y estireno a una relación ponderal de 80:20, el polímero resultante tendría una relación ponderal de acrilonitrilo a estireno de aproximadamente 79:21 ó 78:22.

Los polímero/polióles preferidos usados en la presen

te invención comprenden dispersiones en las cuales las partículas de polímero (siendo las mismas partículas individuales o aglomerados de partículas individuales) son relativamente pequeñas en su tamaño y, en la modalidad de realización preferida son todas esencialmente menores de 30 micrones. Esto asegura que el polímero/poliol pueda ser elaborado con éxito en todos los tipos de conjuntos de equipos relativamente sofisticados actualmente en uso para la producción en gran volumen de productos de poliuretano, incluyendo a los que emplean mezclador del tipo de impacto que hace necesario el uso de filtros que no pueden tolerar una cantidad significativa de partículas relativamente grandes. Las aplicaciones menos rigurosas son satisfechas cuando esencialmente menos del total de las partículas son de un tamaño de 30 micrones.

La concentración de polímero de los polímero/poliol usados en la presente invención se puede ajustar mediante el agregado de poliol adicional del tipo general descrito precedentemente para proporcionar la concentración de polímero apropiada para el uso final deseado. De esta manera, los polímero/poliol se pueden producir a concentraciones de polímero de, por ejemplo, 20%, y concentraciones a polímero reducidas de solamente 4% por el agregado de más poliol o, alternativamente, la composición se puede preparar directamente con una concentración de polímero del 4% por el método descrito precedentemente.

Las novedosas composiciones de poliisocianato comprenden un poliisocianato de cualquiera de los tipos conocidos que sea reactivo con el polímero/poliol elegido para producir el producto de poliuretano deseado y un metaloceno, preferiblemente ferroceno, en una cantidad eficaz para proveer resistencia a la formación de tiza. La cantidad de ferroceno basada en el producto poliuretano puede variar en una amplia gama y puede ser de solamente 0,035 por ciento ponderal o menos y hasta del 0,7 por ciento ponderal o más. La composición de poliisocianato puede contener otros ingredientes tales como pigmento y, cuando se produce espuma, un estabilizador de espuma, aunque por lo general es preferible incorporar estos otros ingredientes por vía de la composición polímero/poliol. Si bien se contempla que el ferroceno u otro metaloceno sería incorporado en el producto de poliuretano por medio de la novedosa composición polímero/poliol o la novedosa composición de poliisocianato de acuerdo con esta invención, puede incorporarse parcialmente a través de la novedosa composición de polímero/poliol y parcialmente a través de la novedosa composición de poliisocianato en cantidades correspondientes de manera que la cantidad total en el producto de poliuretano resultante constituye una cantidad eficaz para proporcionar la resistencia deseada a la formación de tiza superficial.

Se puede usar cualquier pigmento mediano a oscuro de color en las novedosas composiciones de esta invención. El ne-

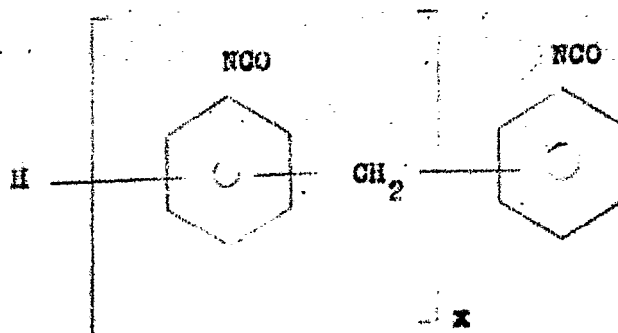
gro de humo es usado extensamente como pigmento en los productos de poliuretano y se lo incluye como un pigmento preferido para usar en esta invención. Otros pigmentos útiles incluyen al azul de Prusia, violeta de manganeso, azul de manganeso, verde esmeralda, azul cobalto, violeta cobalto, azul Ma ya, rojo de óxido de hierro, rojo cromo, bermellón, azul ultramarino, violeta ultramarino, verde de ftalocianina y rojo brillante. Las cantidades de pigmento usadas no son estrictamente críticas y dependen en gran parte del tono de color mediano a oscuro deseado. Los márgenes ilustrativos son de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 por ciento ponderal, preferiblemente alrededor del 0,3 aproximadamente al 2 por ciento ponderal aproximadamente del pigmento sobre la base del peso del producto de poliuretano. Se pueden usar cantidades mayores de pigmento aunque pueden resultar dificultades en el mezclado y la manipulación de cantidades mayores de pigmentos a causa del aumento de la viscosidad. El pigmento se pueda incorporar en la composición de polímero/poliol, la composición de polisocianato, o en ambas cosas.

La presente invención también proporciona novedosos productos de poliuretano fabricados con las novedosas composiciones de polímero/poliol y novedosos métodos para elaborar tales productos. Los novedosos productos de poliuretano son preparados haciendo reaccionar (a) un polímero/poliol según lo descrito precedentemente, y (b) un polisocianato orgánico

en presencia de (c) un catalizador para la reacción de (a) y (b) para producir el producto de poliuretano, y (i) un metaloceno, preferiblemente ferroceno o un polímero de ferroceno, y (e) un pigmento mediano a oscuro y, cuando se está preparando un elastómero o espuma de uretano microcelular, (f) un agente de soplado y generalmente (g) un estabilizador de espuma. Más específicamente, el método novedoso se puede poner en práctica haciendo reaccionar una novedosa composición de polímero/poliol según se describe precedentemente, con un poliisocianato orgánico apropiado, o una novedosa composición de poliisocianato según se describe precedentemente con un polímero/poliol apropiado, o una composición novedosa de polímero/poliol con una novedosa composición de poliisocianato apropiada, para producir el poliuretano deseado. La reacción (y las operaciones de formación de espuma, si se las emplea) se pueden realizar de cualquier manera apropiada, preferiblemente por la técnica de una sola operación, aunque se puede utilizar la técnica de prepolímero, si se lo desea.

Los poliisocianatos orgánicos que son útiles para producir las novedosas composiciones de poliisocianato y los productos de poliuretano de acuerdo con la presente invención son compuestos orgánicos que contienen por lo menos dos grupos isocianato e incluyen los poliisocianatos orgánicos monoméricos y poliméricos tales como los prepolímeros producidos haciendo reaccionar un poliol con un exceso de un poliisocia-

nato. Los cuasi-prepolímeros tales como los productos de reacción de exceso de diisocianato de tolueno y polioxipropilénicos o trioles de cadena corta, son preferidos en los casos en que se desea facilidad de procesamiento de tales materiales. Los poliisocianatos son bien conocidos en el arte. Los poliisocianatos orgánicos apropiados incluyen a los diisocianatos de hidrocarburo (por ejemplo los diisocianatos de alquileo y los diisocianatos de arileno) así como los triisocianatos conocidos. Como ejemplos de poliisocianatos apropiados se puede mencionar 1,2-diisocianatoetano, 1,3-diisocianatopropano, 1,2-diisocianatopropano, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano, bis(3-isocianatopropil)éter, sulfuro de bis(3-isocianatopropilo), 1,7-diisocianatoheptano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 1,6-diisocianato-3-metoxihexano, 1,8-diisocianatooctano, 1,5-diisocianato-2,2,4-trimetilpentano, 1,9-diisocianatononano, 1,10-diisocianatodecánico de 1,4-butilenglicol, 1,11-diisocianatoendecano, 1,12-diisocianatododecano, sulfuro de bis(isocianatohexilo), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno y mezclas de los mismos, 1,3-diisocianato-o-xileno, 1,3-diisocianato-m-xileno, 1,3-diisocianato-p-xileno, 2,4-diisocianato-1-clorobenceno, 2,4-diisocianato-1-nitrobenceno, y 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, 4,4'-difenilmetilen-diisocianato, 3,3'-difenilmetilen-diisocianato, 2,4'-difenilmetilen-diisocianato, diisocianatos de difenilmetileno modificados que se modifican con carbodiimidas para licuarlos, y poli(fenilenisocianatos) de polimetileno que tienen la fórmula:



en la cual  $x$  tiene un valor promedio de 1,1 a 5 inclusiva (preferiblemente de 2,0 a 3,0), y mezclas de los mismos.

Los catalizadores que son útiles para producir poliuretanos de acuerdo con esta invención incluyen: (a) aminas terciarias tales como bis(dimetilaminoetil)éter, trimetilamina, trietilamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina, *N,N*-dimetilbencilamina, *N,N*-dimetiletanolamina, *N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina, trietilanolamina, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano, óxido de piridina y lo similar; (b) fosfinas terciarias tales como trialquilfosfinas, dialquibencilfosfinas, y lo similar; (c) bases fuertes tales como hidróxidos de metal alcalino y alcalinotérreo, alcóxidos y fenóxidos; (d) sales ácidas de metal de ácidos fuertes tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato y cloruro de bismuto, y lo similar; (e) quelatos de diversos metales tales como los que se pueden obtener a partir de acetilcetona, benzoinaceto-

na, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etilo, salicilaldehído, ciclopentanona-2-carboxilato, acetil-acetona imina, bis-acetilacetona-alquilendiiminas, salicilaldehído imina, y lo similar, con los diversos metales tales como el berilio, magnesio, zinc, cadmio, plomo, titanio, zirconio, estaño, arsénico, bismuto, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel o iones tales como  $\text{MCO}_2^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  y lo similar; (f) alcoholatos y fenolatos de diversos metales tales como  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Al}(\text{OR})_3$ , y lo similar, en donde R es alquilo o arilo, y los productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, betadicetonas y 2-(N,N-dialquilemin)alcoholes, tales como los conocidos quelatos de titanio obtenidos por dicho procedimiento o los equivalentes; (g) sales de ácidos orgánicos con una variedad de metales tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio, estaño, plomo, manganeso, cobalto, níquel y cobre, incluso, por ejemplo, acetato de sodio, laurato de potasio, hexanoato de calcio, acetato estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, octoato de plomo, secadores metálicos tales como naftenato de manganeso y cobalto, y lo similar; (h) derivados organometálicos de estaño tetravalente, arsénico, antimonio y bismuto trivalentes y pentavalentes, y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Entre los compuestos organoestaño que merecen una mención particular se hallan las sales dialquilestaño de ácidos carboxílicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño,

dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dilaurilestaño, diacetato de dioctilestaño, bis(4-metilaminobenzoato) de dibutilestaño, bis(6-metilaminocaproato) de dibutilestaño y lo similar. De igual modo, se puede usar hidróxido de trialquilestaño, óxido de dialquilestaño, dialcóxido de dialquilestaño, o dicloruro de dialquilestaño. Los ejemplos de estos compuestos incluyen al hidróxido de trimilestaño, hidróxido de tributilestaño, hidróxido de trioctilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, óxido de dilaurilestaño, bis(isopropóxido) de dibutilestaño, bis(2-dimetilaminopentilato) de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño y lo similar.

Las aminas terciarias se pueden usar como catalizadores primarios para acelerar la reacción de hidrógeno reactivo/isocianato o como catalizadores secundarios en combinación con uno o más de los catalizadores metálicos antes mencionados. Los catalizadores metálicos, o las combinaciones de catalizadores metálicos, también se pueden emplear como agentes aceleradores, sin el uso de aminas. Los catalizadores se emplean en cantidades pequeñas, por ejemplo, desde alrededor del 0,001 por ciento hasta alrededor del 5 por ciento, sobre la base del peso de la mezcla de reacción.

La distinción entre poliuretano en espumas y elastómeros no está definida muy precisamente debido a que todas las espumas y casi todos los elastómeros contienen una fase gaseosa.

Las espumas en general tienen densidades menores de 160 gramos por litro y los elastómeros, en general, tienen densidades superiores a dicho valor. Los elastómeros microcelulares destinados a aplicaciones de absorción de energía, por ejemplo paragolpes de automotores, generalmente se fabrican con densidades de 160 a 640 gramos por litro mientras que los elastómeros microcelulares destinados a otras aplicaciones, por ejemplo, tiras de rozamiento de paragolpes, uñas de paragolpes, molduras laterales, aplicaciones y lo similar donde lo que se considera primordialmente no es la absorción de energía, generalmente se fabrican con densidades de 640 a 960 gramos por litro. Los poliuretanos sólidos, no espumosos, generalmente tienen una densidad de aproximadamente 1152 gramos por litro. Las densidades de los materiales descritos precedentemente se pueden aumentar mediante el agregado de cargas inertes tales como las fibras de vidrio. Dichas cargas inertes proveen mejoradas propiedades físicas, como por ejemplo mayor módulo. Todos estos poliuretanos, es decir, espumas, microcelulares y sólidos, con cargas o sin cargas, se pueden mejorar mediante la presente invención.

Cuando el producto que se está formando es un elastómero de poliuretano, también se puede agregar un extendedor para mejorar la carga soportada y el módulo como propiedades del elastómero. Los extendedores no se utilizan normalmente en la producción de espumas de poliuretano, aunque se pueden

agregar, si se lo desea. Los extendedores apropiados incluyen a los polioles de bajo peso molecular que comprenden al etilenglicol, dietilenglicol y los glicoles aromáticos, los productos de reacción de óxidos de alquileo con aminas aromáticas o alcoholes que tienen dos hidrógenos activos. Los glicoles aromáticos apropiados son los productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos amino arilo y compuestos di(hidroxi)alcoxi)arilo, y preferiblemente son los productos de reacción de óxido de etileno y anilina. Otros glicoles aromáticos apropiados incluyen al óxido de etileno y óxido de propileno formando aductos de bisfenol A y los aductos de óxido de propileno de anilina. Son extendedores apropiados adicionales las aminas aromáticas tales como 4,4'-metilen-bis(2-clorosanilina) y resinas de fenol-amina aromática-aldehído que son fabricadas por reacción de un fenol tal como fenol o fenoles sustituidos que tienen por lo menos una posición reactiva insustituida sobre el núcleo aromático, un aldehído tal como el formaldehído u otros aldehídos alifáticos y una amina aromática tal como anilina u otras aminas aromáticas que tienen por lo menos uno o dos hidrógenos amino y ningún grupo alquilo unido al nitrógeno, o uno solo, y por lo menos una posición orto o para insustituida para el grupo amino.

Cuando el producto que se está formando es un elastómero o espuma microcelular de poliuretano, esto se puede realizar empleando una pequeña cantidad de un agente de soplado

de poliuretano, tal como agua, en la mezcla de reacción (por ejemplo, desde alrededor de 0,1 a alrededor de 5 por ciento ponderal de agua, sobre la base del peso total de la composición polímero/poliol), o por medio del uso de agentes de soplado que son vaporizados por la reacción exotérmica, o por una combinación de los dos métodos. Los agentes de soplado de poliuretano ilustrativos incluyen a los hidrocarburos halogenados tales como el tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorometano, diclorometano, triclorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluorometano, hexafluorociclobutano, octafluorociclobutano, y lo similar. Otra clase de agentes de soplado incluyen a los compuestos térmicamente inestables que liberan gases al calentarse, tales como N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, y lo similar. La cantidad de agente de soplado empleada varía con factores tales como la densidad deseada en el producto espumoso.

También se halla dentro del alcance de la invención el empleo de pequeñas cantidades, por ejemplo aproximadamente 0,01 por ciento a 5,0 por ciento ponderal, sobre la base del total de la mezcla de reacción, de un estabilizador de espuma tal como un copolímero de bloque polisiloxano-polioxilquileno "hidrolizable" tal como los copolímeros de bloque descritos en las patentes estadounidenses Nos. 2.834.748 y 2.917.480. Otra clase útil de estabilizadores de espuma son los copolíme

ros de bloque de polisiloxano-polióxialquileno "no hidrolizables" tales como los copolímeros de bloque descritos en la patente estadounidense No. 3.505.377; la solicitud de patente estadounidense No. 888.067, presentada el 24 de diciembre de 1969, y la memoria de la patente británica No. 1.220.471. La última clase de copolímeros difiere de los copolímeros de polisiloxano-polióxialquileno de bloque antes mencionados en que la mitad polisiloxano está enlazada a la mitad polióxialquileno por medio de enlaces de carbono a oxígeno a silicio. Estos diversos copolímeros de bloque polisiloxano-polióxialquileno contienen preferiblemente del 5 al 50 por ciento ponderal de polímero polisiloxano, siendo el resto polímero polióxialquileno.

Los poliuretanos producidos de acuerdo con esta invención se pueden emplear ventajosamente en diversas aplicaciones. Por ejemplo, la presente invención es útil en la producción de poliuretanos microcelulares absorbedores de energía. Aun más, los polímero/polióles de la presente invención se pueden usar para formar elastómeros de poliuretano en los cuales se deben usar polióles de peso molecular relativamente bajo para proveer la necesaria rigidez. Además, los polímero/polióles de acuerdo con la presente invención se pueden emplear para formar productos de poliuretano para aplicaciones en las que se requieren altas características de soporte de carga. Los poliuretanos producidos de acuerdo con la presente inven-

ción son útiles en las aplicaciones en que se emplean poliuretanos convencionales, como por ejemplo en la fabricación de espuma para el mercado de espuma en bloques, apoyabrazos, almohadillas contra choques, colchones y paragolpes de automóviles.

A continuación se presentan ejemplos. Los ejemplos numerados ilustran la presente invención. Los ejemplos con letras son ejemplos comparativos y no son ilustrativos de la invención.

Las denotaciones siguientes, empleadas en los ejemplos y otras partes de esta memoria tienen los siguientes significados:

"hrs" significa horas.

"pts" significa partes ponderales.

"% pond." significa porcentaje ponderal.

"relaciones": tienen base ponderal.

"%" significa porcentaje ponderal, excepto cuando se indica de otro modo.

"números hidroxilo calculados": los dados en esta memoria se basaron en el contenido total de polímero calculado y el número de hidroxilos del polirol de base.

"P-1" - triol de óxido de polipropileno-óxido de polietileno preparado a partir de óxidos de propileno y etileno y glicerina y que tiene un número teórico de peso molecular promedio de aproximadamente 5000 y un número de hidroxilo de

aproximadamente 34. Las unidades de óxido de alquileo están presentes principalmente en bloques y las unidades extremas son sustancialmente todas unidades de óxido de etileno, es decir, el óxido de etileno se usa para "tapar" el triol. Sobre la base de su peso total, este triol contiene aproximadamente el 15% ponderal de  $C_2H_4O$ .

"PP-2" - Un polímero/poliol con 21% de contenido de copolímero, de un copolímero de acrilonitrilo-estireno preparado polimerizando estireno y acrilonitrilo 50/50 en un poliol P-1. El polímero/poliol tiene un número teórico de peso molecular promedio de aproximadamente 6000 y un número de hidroxilo nominal de aproximadamente 28.

"PP-3" - Un polímero/poliol con 21% de contenido de polímero de un polímero de acrilonitrilo preparado polimerizando acrilonitrilo en poliol P-1. El polímero/poliol tiene un número teórico de peso molecular promedio de aproximadamente 6000 y un número de hidroxilo nominal de aproximadamente 28.

"P-4" - Un extendedor formado haciendo reaccionar 2,4 moles de óxido de etileno por cada mol de anilina y que tiene un número nominal de hidroxilo de 565 y un número de peso molecular promedio de aproximadamente 198.

"P-5" - Triol de óxido de propileno preparado a partir de óxido de propileno y glicerina y que tiene un número teórico de peso molecular promedio de aproximadamente 260 y un número de hidroxilo nominal de aproximadamente 650.

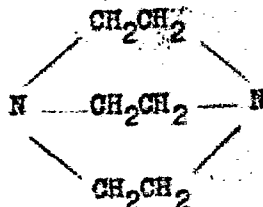
"PI-6" - Un isocianato prepolimero que comprende el producto de reacción de 82,4% ponderal de una mezcla de 80% de diisocianato de 2,4-tolileno y 20% de diisocianato de 2,6-tolileno y 17,6% ponderal de poliol F-5. El producto de reacción es ajustado a una acidez de 0,007 a 0,012% de HCl y tiene un contenido de isocianato libre del 30,7% ponderal.

"C-7" - Composición de poliol que contiene 85,34 pts de polímero/poliol PF-2, 8,53 pts de dietilenglicol, 5,98 pts de poliol F-4 y 0,15 pts de catalizador de dilaurato de dibutilestaño.

"PIC-8" - Composición de isocianato prepolimero que comprende una mezcla de 83 pts de isocianato prepolimero PI-6 y 17 pts de cloruro de metileno.

"BP-9" - Pasta de pigmento negro que comprende 14% ponderal de negro de humo con un tamaño de partícula de 27 mu y un pH de 6,0 y 86% ponderal de poliol F-1.

"DABCO 33LV"



"Exposición a la intemperie QUV" - Intemperización acelerada provista en un "tester" de intemperización QUV cíclico ultravioleta. Se exponen placas de elastómero de poliuretano en períodos alternados de luz ultravioleta provistos por un conjunto de lámparas ultravioleta (Westinghouse FS-40)

y condensación de agua a temperaturas elevadas. El ciclo empleado aquí fue de 8 hrs de exposición a la luz ultravioleta a 48,9°C, seguido por 4 hrs de exposición a la humedad en condensación a 37,7°C. Este ciclo se repitió durante 600 horas, después de lo cual se examinaron visualmente las placas respecto a la formación de tiza, opacamiento u otras formas de degradación por intemperie.

"Determinación del Índice Neto de Reflectancia - (NIR)" - Con el uso de un espectrofotómetro de visión de color ILD se determinó el índice de reflectancia con longitud de onda de 560 milimicrones, utilizando una fuente de luz de tungsteno. La determinación se realiza primeramente sobre las placas que no han sufrido la intemperie y luego sobre placas que la han sufrido. La diferencia entre el índice de reflectancia de la placa antes y después de la acción de la intemperie es el índice neto de reflectancia (NIR) y es una buena medición del nivel de formación de tiza debido al proceso de intemperización. Los bajos valores de NIR indican menos cambios en el aspecto superficial debidos a la formación de tiza.

Los siguientes métodos de ensayo ASTM fueron utilizados para determinar las propiedades físicas dadas en los ejemplos:

<u>Propiedad</u>	<u>Método ASTM</u>	<u>Tamaño de la muestra</u>
Densidad total	D 1564	25,4 x 25,4 x 12,7 mm esp.
Dureza	D 2240	25,4 x 25,4 x 12,7 mm esp.
Resistencia a la tracción	D 412	3,17 - 6,35 mm espesor
Alargamiento	D 412	3,17 - 6,35 mm espesor
Desgarramiento matriz C	D 6240	3,17 - 6,35 mm espesor

Ejemplos A y 1 a 5

A seis composiciones de polímero/poliol que comprendía cada una 85,34 partes de polímero/poliol PP-2, 8,53 partes de dietilenglicol, 5,98 partes de poliol P-4 y 0,15 parte de catalizador de dilaurato de dibutilestaño fueron agregadas 2,0 partes de pasta de negro de humo que comprendía 14% de negro de humo en poliol P-1 y, respectivamente 0, 0,1, 0,1, 0,2, 0,5 y 1,0 parte de bis-ciclopentadienil hierro (ferroceno re-cristalizado). Las composiciones de los ejemplos 3, 4 y 5 también contenían 0,1 parte de DABCO 33LV. Cada composición fue calentada a 37,7°C, y luego mezclada con una cantidad estequiométrica más un exceso del 5% (es decir una cantidad suficiente como para proveer un poliuretano con un índice de 105) de la composición de isocianato prepolímero PIC-8. La mezcla se efectuó usando una mezcladora a 2000 rpm. Las mezclas de uretano líquido fueron vertidas en moldes de placa de aluminio de 6,35 x 152,4 x 406,4 mm calentados (65,5°C) en cantidades suficientes para formar placas de una densidad de aproximadamente 720 gramos/litro. Las placas de elastómero uretano mi-

crocelular germinado fueron retiradas del molde en 5 minutos. Cada una contenía 0,2 por ciento ponderal de negro de humo y niveles de ferroceno de 0, 0,07, 0,07, 0,14, 0,35 y 0,7 por ciento ponderal, respectivamente, como se ilustra en la tabla 1. Las placas fueron sometidas a 600 horas de exposición a la intemperie QUV en el siguiente ciclo: 8 horas de luz UV a 38,9°C, seguido por 4 horas de condensación de humedad a 37,7 °C. El estado de las placas atacadas por la intemperie fue evaluado visualmente y colorimétricamente, y los resultados se dan en la tabla 1 a continuación. Las placas de los ejemplos 1 a 5 mostraron solamente una superficie opaca pero sin formación de tiza.

Tabla 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Ferroceno, % pond.</u>	<u>Aspecto Superficial</u>	<u>Valor NIR</u>
A	0	Tizado	4,1
1	0,07	Sin tiza	0,3
2	0,07	" "	0,4
3	0,14	" "	0,3
4	0,35	" "	0,2
5	0,7	" "	0,2

Las propiedades físicas de las placas se midieron antes y después de la exposición QUV y se dan en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

<u>Antes de la exposición:</u>	Ejemplo					
	A	1	2	3	4	5
Densidad total, g/l	720	672	672	672	672	672
Dureza, Shore A	90	85	87	88	90	88
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	57,7	52,8	54,9	51,4	46,5	50,0
Alargamiento, %	65	75	75	75	60	80
Desgarramiento matriz C, kg/m	2403	2492	2314	2225	2225	2047
<u>Después de la exposición:</u>						
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	70,3	63,3	-	53,3	59,5	62,3
Alargamiento, %	70	85	-	65	65	85
Desgarramiento matriz C, kg/m	2136	2314	-	1958	2136	2047

Ejemplos B y 6 a 9

Emplesando el mismo procedimiento y los mismos materiales que en los ejemplos A y 1 a 5, se prepararon placas de elastómero uretano microcelular que contenían 0,2 por ciento ponderal de negro de humo y niveles de ferroceno, respectivamente del 0, 0,035, 0,07, 0,14, y 0,35 por ciento ponderal. Las placas fueron expuestas en el "tester" QUV como en los ejemplos A y 1 a 5 y se evaluaron de manera similar. Los resultados se dan en la tabla 3 a continuación. Las placas de los ejemplos 6 a 9 mostraron solamente la superficie opacada pero sin formación de tiza.

TABLA 3

<u>Ejemplo</u>	<u>Ferroceno, % pond.</u>	<u>Aspecto superficial</u>	<u>Valor NIR</u>
B	0	Tizado	2,0
6	0,035	Sin tizado	0,6
7	0,07	" "	0,2
8	0,14	" "	0,4
9	0,35	" "	0,1

Ejemplos C-I

Esta serie de ejemplos fue proyectada para demostrar el efecto sobre el tizado de la extracción por incrementos del polímero/poliol de una fórmula de elastómero que lo contenía y su reemplazo con un poliol que no contenía polímero. La fórmula básica fue 85,34 partes de polímero/poliol PP-2, 8,53 partes de dietilenglicol (extendedor de cadena), 5,98 partes de poliol P-4, 2,0 partes de pasta de negro de hu no según lo descrito en los ejemplos A y 1 a 5, 0,15 partes de dilaurato de dibutilestano, y una cantidad estequiométrica (más 5% de exceso) de composición de prepolímero isocianato PIC-8. El polímero/poliol PP-2 fue reemplazado por incrementos con una cantidad igual del poliol de base P-1, progresando por 20%, 40%, 60%, 80% y finalmente 100% de P-1 en la fórmula. Los componentes extendedores de cadena fueron aumentados ligeramente con los mayores niveles de poliol de base P-1 para mantener un elastómero de aproximadamente el mismo nivel de dureza. Las muestras de placa fueron preparadas como en

Los ejemplos A y 1 a 5 y fueron sometidas a una acción de intemperie QUV de 600 horas. Los resultados, dados a continuación en la tabla 4, ilustran la influencia del polímero/poliol para producir tiza sobre la superficie del elastómero negro.

Tabla 4

<u>Ejemplo</u>	<u>Polímero/poliol, % pond.*</u>	<u>Aspecto Superficie.</u>	<u>Valor NIR</u>
C	100	Tizado	4,1
D	80	"	2,2
E	60	Ligeramente tizado	1,3
F	40	" "	0,9
G	20	Sin tizado**	0,6
H	0	" " **	0,6
I	0	" " **	0,5

\*Porcentaje ponderal de polímero/poliol PF-2 en la mezcla total de polímero/poliol PF-2 con base de poliol P-1.

\*\* Superficie opacada.

Se midieron las propiedades físicas de las placas antes y después de la exposición QUV y se dan los resultados en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5

<u>Antes de la Exposición:</u>	<u>Ejemplo</u>						
	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
Densidad total, g/l	720	720	688	704	656	608	624
Dureza, Shore A	90	92	90	88	88	82	85
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	57,7	56,0	51,1	52,7	46,5	39,9	37,8
Alargamiento, %	65	75	75	90	95	95	65
Desgarramiento matriz C, kg/m	2403	2581	2314	2403	2136	2043	1780
<u>Después de la Exposición:</u>							
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	70,3	61,9	61,6	54,2	59,5	40,9	-
Alargamiento, %	70	75	95	90	110	75	-
Desgarramiento matriz C, kg/m	2136	2403	2047	2047	1780	1780	-

Ejemplos J, 10 y 11

Se prepararon placas de elastómero negro según lo descrito en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que se agregaron cobaltoceno y niqueloceno en lugar de ferroceno. El cobaltoceno (una solución al 7,5% en tolueno) fue agregado a un nivel de 0,65 partes por cada 100 partes de las composiciones de polímero/poliol que resultaron en 0,03% de cobaltoceno real en el elastómero final. El niqueloceno (una solución al 9,0% en tolueno) fue agregado a un nivel de 0,55 partes por cada 100 partes de las composiciones de polímero/poliol, dando el 0,03% de niqueloceno real en el elastómero final. Las placas

fueron sometidas a la acción de intemperie en la prueba de QUV durante 600 horas. Los resultados dados en la tabla 6 fueron los observados.

Tabla 6

<u>Ejemplo</u>	<u>Cobaltoceno, % ponderal*</u>	<u>Niqueloceno, % ponderal*</u>	<u>Aspecto Superficial</u>	<u>Valor NIR</u>
J	0	0	Tizado	2,7
10	0,03	0	Sin tizado	1,0
11	0	0,03	Ligeramente tizado	2,2

\*Sobre la base del peso total del elastómero final.

Ejemplos 12-17

Se prepararon placas de elastómero rojo y verde y se probaron en la forma descrita en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que las placas estaban pigmentadas de rojo o verde oscuro en lugar de negro. Se usaron pigmentos rojo y verde con base de caprolactona (Hilton-Davis Ultrachrome Rojo y Verde) para pigmentación a un nivel de 1,0 parte de pigmento por 100 partes de las composiciones de polímero/polio. El pigmento rojo comprendió 15% ponderal de Brilliant Red 2R en policaprolactona como portador y el pigmento verde comprendió 30% ponderal de Verde Ftalocianina B.S. en portador de policaprolactona. Se agregó a las composiciones ferroceno, cobaltoceno o niqueloceno en cantidad suficiente para lograr las concentraciones deseadas en el elastómero final, según lo estipulado en la tabla 7 (rojo) y la tabla 8 (verde) dadas a cont

continuación. En los ejemplos 12, 13, 15 y 16 la cantidad de tizado se redujo. Los mejores resultados se obtuvieron con el uso de ferroceno. Los resultados dados en las tablas 7 y 8 fueron observados al cabo de 600 horas en la prueba QIV.

Tabla 7 (Rojo)

Ejemplo	Ferroceno % pond.*	Cobaltoceno % pond.*	Niqueloceno % pond.*	Aspecto superf.	Valor NIR
12	0,07	0	0	Sin tizado (oscurec.)	1,5
13	0	0,07	0	Sin tizado (oscurec.)	0,8
14	0	0	0,07	Tizado	6,6

Tabla 8 (Verde)

15	0,03	0	0	Sin tizado (oscur.)	0,2
16	0	0,07	0	Tizado	6,9
17	0	0	0,07	Tizado (pesado)	10,0

\*Sobre la base del peso total del elastómero final.

Ejemplos K, 18 y 19

Se prepararon placas de elastómero netro según lo descrito en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que se agregaron cobaltoceno y niqueloceno en lugar de ferroceno en los ejemplos 18 y 19 y no se agregó metalloceno en el ejemplo K. Una solución al 7,5% de cobaltoceno en tolueno fue agregada a un nivel de 1,3 partes por cada 100 partes del polímero/po-

poliol, dando 0,07% de cobaltoceno en el elastómero final. Se agregó una solución al 9,0% de niqueloceno en tolueno en un nivel de 1,1 partes por cada 100 partes de la composición polímero/poliol, dando también 0,07% del metaloceno en el elastómero final. Las placas de elastómero negro fueron expuestas a la prueba de intemperie QUV durante 1200 horas, con los siguientes resultados:

Tabla 9

<u>Ejem</u>	<u>Cobaltoceno</u>	<u>Niqueloceno</u>	<u>Aspecto</u>	<u>Valor</u>
<u>plo</u>	<u>% ponderal</u>	<u>% ponderal</u>	<u>Superficial</u>	<u>NIR°</u>
K	0	0	Tizado	1,7
18	0,07	0	Sin tizado	0,4
19	0	0,07	Ligeramente tizado	1,3

Ejemplos L, M, 20 y 21

Se prepararon placas de elastómero según lo descrito en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que las placas fueron pigmentadas con rojo oscuro y verde oscuro, respectivamente, en lugar de negro. Se agregaron pigmentos Ultrakrome Red y Ultrakrome Green, según lo descrito en los ejemplos 11 a 16a niveles de 3,0 partes por cada 100 partes de las composiciones de polímero/poliol para lograr la pigmentación deseada. Se agregó ferroceno en los ejemplos 20 y 21, según lo indicado en las tablas 10 y 11 siguientes, siendo mezclados a un nivel de 0,1 parte por 100 partes del polímero/poliol para dar 0,07% ponderal de ferroceno en el elastó-

mero final. Los resultados de 1200 horas de exposición en la prueba de intemperie QUV son enumerados en las tablas 10 y 11.

Tabla 10 (rojo).

<u>Ejemplo</u>	<u>Ferroceno</u> <u>% ponderal</u>	<u>Aspecto</u>	
		<u>Superficial</u>	<u>Valor NIR</u>
L	0	Tizado	5,4
20	0,07	Sin tizado (oscurecido)	0,9

Tabla 11 (verde)

M	0	Tizado	1,5
21	0,07	Sin tizado (oscurecido)	0,3

Ejemplos N, 22 y 23

Estos ejemplos representan preparaciones comerciales de elastómeros de poliuretano en las cuales se realizó el mezclado en una pequeña máquina dosificadora-mezcladora-surtidora Martin Sweets. En los demás aspectos, se emplearon en estos ejemplos los mismos procedimientos y materiales empleados en los ejemplos A y 1 a 5. El ejemplo N no empleó metaloceno mientras que el ferroceno fue usado en los ejemplos 22 y 23 en cantidades tales como para proveer 0,035 y 0,07% ponderal de ferroceno, respectivamente, en las placas de elastómero poliuretano microcelular terminado. Todas las placas terminadas contenían 0,2% ponderal de negro de humo. Las placas fueron sometidas a 643 horas de exposición a la intemperie QUV según lo descrito en los ejemplos A y 1 a 5 y fueron evaluadas de modo similar. Los resultados se dan en la tabla 12

a continuación.

Tabla 12

<u>Ejemplo</u>	<u>Ferroceno</u> <u>% ponderal</u>	<u>Aspecto</u> <u>Superficial</u>	<u>Valor</u> <u>NIR</u>
N	0	Tizado	3,8
22	0,035	Sin tizado	0,4
23	0,07	" "	0,8

Ejemplos O a II

Estos ejemplos ilustran los efectos de diversos absorbedores de luz ultravioleta, antioxidantes y estabilizadores de la luz sobre las propiedades de formación de tiza de los poliuretanos. Se trata de productos disponibles comercialmente. En cada uno de estos ejemplos, los mismos materiales y procedimientos descritos en los ejemplos A y I a 5 fueron usados excepto que, en lugar de ferroceno, los tipos y cantidades (dadas en partes por cada 100 partes de composición polímero/poliol) de absorbedores UV, antioxidantes y estabilizadores de la luz dados en las tablas 13 y 14 que siguen fueron usados como aditivos. Las placas de elastómero negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QUV durante 600 horas y los resultados y propiedades físicas se dan en la tabla 14. Estos resultados demuestran que ninguno de los aditivos comerciales fue tan eficaz como el ferroceno.

TABLA 13

<u>Aditivo</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Marcas Registrada</u>	<u>Composición Química</u>	<u>Función</u>
1	Ciba Geigy	Tinuvin-P	2(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol	Absorbedor UV
2	"	Tinuvin-327	2(3',5'-ditero-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol	"
3	"	Tinuvin-328	Un benzotriazol sustituido	"
4	"	Irganox 1010	tetrakis(metileno 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxil-fenil)propionato)metano	Antioxidante
5	"	Irganox 1076	3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxil-fenil)propionato de octadecilo	"
6	Mobay	Absorber 340	Desconocida	Absorbedor UV
7	Am. Cyanamid	Cysorb UV-9	"	"
8	GAF	UVI-NOX 1494	Fenol alquilado	Antioxidante
9	"	Uvinul N-35	Acrilato de etil-2-ciano-3,3-difenilo	Absorbedor UV
10	"	Uvinul D-49	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-benzofenona	"

(continúa)

TABLA 13 (continuación)

<u>Aditivo</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Marcas Registradas</u>	<u>Composición Química</u>	<u>Función</u>
11	GAF	Uvinul D-50	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	Absorbedor UV
12	"	Uvinul T-335	Un benzotriazol sustituido	"
13	"	Uvinul N-539	Acrilato de 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilo	"
14	Ferro	Ferro AM-101	Un compuesto níquel-orgánico	Estabilizador luz
15	"	Ferro AM-105	Un complejo de níquel de tiobisfenol	"
16	"	Ferro AM-205	Un compuesto níquel-orgánico	"

TABLA 14

EjemPlo

Activo	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
1	1,0	3,0	-	-	-	-	-	0,5	-	-	0,5	-
2	-	-	1,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	1,0	2,0	0,5	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	2,0	0,5	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
<u>Propiedades físicas</u>												
Densidad total, g/l	704	720	736	736	736	720	736	752	736	736	752	-
Dureza, Shore A	87	89	88	89	88	89	89	87	88	89	88	-
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	50,5	63,7	59,2	60,5	62,3	63,3	59,2	66,8	61,6	67,2	54,9	-
Alargamiento, %	55	85	70	70	80	75	75	97	75	80	65	-
Desgarramiento matriz O, kg/m	2314	1959	2314	2223	2136	2403	2136	2136	2136	2223	2136	-
<u>Resultados exposición QUV</u>												
Aspecto superficial	LC*	MC**	MC**	MC**	MC**	MC**	LC*	LC*	LC*	LC*	MC**	VLC***
Valor NIR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7

\* Tizado ligero  
 \*\* Tizado mediano  
 \*\*\* Tizado muy ligero

TABLA 14 (continuación)

EJEMPLO

Aditivo	AA	HB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ
7	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0

Propiedades físicas

Densidad total, g/l  
 Pureza, Shore A  
 Resistencia a la tracción  
 kg/cm<sup>2</sup>  
 Alargamiento, %  
 Desmorramiento matriz O,  
 kg/m<sup>2</sup>  
Resultados Exposición QUV  
 Aspecto superficial  
 Valor NIT  
 Tizado ligero

688	736	704	720	640	704	688	688	704	640
87	91	90	91	89	90	89	86	89	81
56,7	57,4	52,5	57,0	55,6	60,5	53,2	55,6	59,5	46,5
80	75	55	70	60	80	70	75	75	70
2403	2492	2403	2492	2581	2225	2403	2225	2403	2136
1,9	1,0	1,1	1,0	1,2	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0
1,9	1,0	1,1	1,0	1,2	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0

Ejemplos KK-PP

Estos ejemplos ilustran los efectos de un estabilizador de la luz ultravioleta comercial sobre las propiedades de formación de tiza de los poliuretanos. En cada ejemplo, se emplearon los mismos procedimientos y materiales descritos en los ejemplos A y 1 e 5, excepto que en lugar del ferroceno, un estabilizador de la luz ultravioleta de amina impedido estéricamente (Tinuvin 770 fabricado por Ciba Geigy) fue usado en las cantidades establecidas en la tabla 15 dadas en partes por cada 100 partes de composición polímero/poliol. Las placas de elastómero negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QV durante 600 horas y los resultados y propiedades físicas se dan en la tabla 15. Estos resultados demuestran la eficacia del Tinuvin, inconveniente por ser irregular e impredecible. Algunas de las placas desarrollaron estrías de tiza que eran muy notables.

TABLA 12

EJEMPLO

	KK	LL	MM	NN	OO	PP
Tinavin 770*	1,5	1,0	1,0	1,0	0,5	0,3
% Tinavin 770 en Total Uretano	1,1	0,7	0,7	0,7	0,35	0,2

Propiedades físicas, Antes Exposición

Densidad total, g/l	720	704	-	-	-	-
Dureza, Shore A	92	92	-	-	-	-
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	73,85	56,7	-	-	-	-
Alargamiento, %	90	70	-	-	-	-
Desgarramiento matriz, O, kg/m	2225	2314	-	-	-	-

Resultados Exposición QUV

Aspecto superficial	Tizado Muy liviano	Tizado Muy liviano	Estría de tizado	Tizado Muy liviano	Estría de tizado	Tizado Muy liviano
Valor NIR	-	-	0,3	1,0	0,3	0,6

Propiedades físicas, Después Exposición

Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	59,2	57,4	-	-	-	-
Alargamiento, %	75	80	-	-	-	-
Desgarramiento matriz O, kg/m	2314	2492	-	-	-	-

\* Partes por 100 partes composición polimer/polioi.

Ejemplos QQ-DDD

Estos ejemplos ilustran los efectos de los pigmentos de negro de humo de diversos tamaños de partícula y pH. En cada uno de estos ejemplos, se emplearon los mismos materiales y procedimientos descritos en los ejemplos A y 1 a 5, excepto que no se usó ferroceno y el tipo y la cantidad (partes por cada 100 partes de la composición de polímero/poliol) de pigmento de negro de humo fue variada como se ilustra en las tablas 16 y 17 siguientes. En los ejemplos RR, ST, VV, XI, ZZ, BBB y DDD, se usó una parte de aditivo 1 (Tinuvín P) por cada 100 partes de composición de polímero/poliol. Las placas de elastómero negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QUV durante 600 horas y los resultados y propiedades físicas se dan en la tabla 17. Estos resultados demuestran que el BP-9 proporciona la menor cantidad de tizado en el grupo y éste es el motivo por el cual se usó BP-9 en la mayoría de los ejemplos.

Tabla 16

BP-9 - BP-12 son pastas de un concentrado 14% ponderal y BP-13 es una pasta de concentrado 33% ponderal, en poliol P-1 de hollines de calidad industrial en forma de polvo que tienen los tamaños de partículas y pH dados a continuación y son productos de Harwick Chemical Co., Akron, Ohio, Estados Unidos de América, bajo la marca Stan-Tone.

<u>BP</u>	<u>Stan-Tone</u>	<u>Tamaño de partícula, <math>\mu</math></u>	<u>pH</u>
9	HCC5562	27	6,0
10	HCC4724	24	7,0
11	HCC5561	16	8,0
12	HCC5563	70	9,0
13	HCC5892	27	6,0

TABLA 17

EJEMPLO

	QQ	RR	RS	RT	UU	VV	WW
BP-10	1,0	1,0	-	-	-	-	-
BP-11	-	-	1,0	1,0	2,0	2,0	-
BP-9	-	-	-	-	-	-	1,0
BP-12	-	-	-	-	-	-	-
Tinuvín-X-Aditivo 1	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-
Propiedades físicas,							
<u>Antes Exposición</u>							
Densidad total, g/l	752	752	752	768	752	752	752
Dureza, Shore A	91	88	89	87	86	88	88
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	50,0	63,0	61,9	50,0	55,6	52,5	54,2
Alargamiento, %	65	100	100	75	90	80	80
Desgarramiento matriz G, kg/m	2116	2047	1959	2045	1959	1959	1959
<u>Resultados Exposición UV</u>							
Aspecto superficial	tizado	tizado	tizado	tizado	tizado	tizado	tizado
	pesado	pesado	pesado	pesado	mediano	mediano	pesado
Valores NIR	5,6	5,2	-	5,5	3,7	3,6	5,6

TABLA 17 (continuación)

EJEMPLO

	XX	YY	ZZ	AAA	BBB	CCC	DDD
BP-10	-	-	-	-	-	-	-
BP-11	-	-	-	-	-	-	-
BP-9	1,0	2,0	2,0	-	-	-	-
BP-12	-	-	-	1,0	1,0	2,0	2,0
Tinuvin-P-Aditivo 1	1,0	1,0	1,0	-	1,0	-	1,0
Propiedades físicas,							
<u>Antes Exposición</u>							
Densidad total, g/l	736	752	768	752	752	768	720
Dureza, Shore A	86	87	88	88	88	87	87
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	50,4	56,7	65,4	53,6	61,9	50,4	38,5
Alargamiento, %	70	90	100	80	95	80	60
Desgarramiento matriz O, kg/m	1958	1959	2225	1958	1959	2136	1691
<u>Resultados Exposición QUV</u>							
Aspecto superficial	tizado	tizado	tizado	tizado	plando	tizado	tizado
	mediano	mediano	mediano	pesado	pesado	pesado	mediano
VALOR NIR	4,5	-	3,1	-	5,0	5,1	4,5

Ejemplos EEE-HHH

Estos ejemplos ilustran los efectos de una composición en pasta de negro de humo comercial especial, Siegle Farben HG8864, fabricada por G. Siegle Company/BASF, Stuttgart, Alemania. Este material es denominado BP-14 en la tabla 18 siguiente y comprende un concentrado al 20% ponderal de Degussa Special Black 4 en forma de perlas que tienen un tamaño de partícula de 25  $\mu$  y un pH de 3,0 en un poliol similar al poliol P-1 así como uno o más componentes no identificados que parecen ser fotoquímicamente activos. En cada uno de estos ejemplos, se emplearon los mismos materiales y procedimientos descriptos en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que BP-14 fue sustituyente del BP-9 y no se agregó ferroceno. Las cantidades de BP-14 por cada 100 partes de la composición de polímero/poliol usada se dan en la Tabla 18. Las placas de elastómero negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QUV durante 600 horas y los resultados y las propiedades físicas antes y después de la exposición se dan en la tabla 18. Los resultados demuestran que no hubo formación de tiza y no se determinó concluyentemente si esto es debido al tipo de negro de humo o a los componentes desconocidos en el BP-14.

Tabla 18

	<u>Ejemplo</u>			
	<u>EEF</u>	<u>FFP</u>	<u>GGG</u>	<u>HHH</u>
BP-14	2,0	2,0	4,0	6,0
% de negro de humo en el total de Uretano	0,25	0,25	0,5	0,75
<b>Propiedades físicas,</b>				
<u>Antes de Exposición QUV</u>				
Densidad total, gramos/litro	688	-	720	704
Dureza, Shore A	90	-	91	88
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	53,9	-	49,3	56,7
Alargamiento, %	65	-	60	75
Desgarramiento matriz C, kilogramos/metro	2403	-	2581	2314
<u>Resultados Exposición QUV</u>				
Aspecto superficial	Superficie		Opacada-todos	
Valor NIR	0,4	0,2	0,6	0,5
<b>Propiedades físicas,</b>				
<u>Después de Exposición QUV</u>				
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	-	-	64,7	64,0
Alargamiento, %	-	-	65	70
Desgarramiento Matriz C, kilogramos/metro	-	-	2136	2225

Ejemplos III-III

Estos ejemplos ilustran los efectos de las cantidades elevadas de negro de humo BP-13, expresadas en la ta-

bla 19 a continuación en partes por cada 100 partes de la composición de polímero/polioi. En cada ejemplo, se emplearon los mismos materiales y procedimientos descritos en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que se sustituyó al BP-9 con el BP-13 y no se usó ferroceno. Las placas de elastómero negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QUV durante 600 horas y los resultados y las propiedades físicas se dan en la tabla 19. Los resultados demuestran que las cantidades excesivamente altas de negro de humo pueden reducir la formación de tiza aunque el uso de estas cantidades elevadas da como resultado problemas de procesamiento debidos a lo extremadamente espesas que son las pastas de negro de humo.

Tabla 19

	<u>Ejemplo</u>			
	<u>III</u>	<u>JJJ</u>	<u>KKK</u>	<u>LLL</u>
BP-13	11,0	11,0	5,5	5,5
% de negro de humo en total de urstano	2,5	2,5	1,3	1,3
<u>Propiedades físicas, antes de la exposición QUV</u>				
Densidad total, gramos/litro	720	656	720	704
Dureza, Shore A	85	79	83	82
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	50,0	42,0	43,0	52,5
Alargamiento, %	70	65	65	60
Desgarramiento matriz C, kg/m	1958	1780	2136	1958

(continúa)

Tabla 19 (continuación)

	<u>Ejemplos</u>			
	<u>III</u>	<u>JJJ</u>	<u>KKK</u>	<u>LLL</u>
<u>Resultados Exposición QUV</u>				
Aspecto superficial	Superficie opacada - todos			
Valor NIR	0,3	0,2	0,3	0,1

Ejemplos MMM-000

Estos ejemplos provee fórmulas de control para ayudar en la evaluación de los resultados de los otros ejemplos. En cada uno de estos ejemplos, se emplearon los mismos procedimientos y materiales descritos en los ejemplos A y 1 a 5, excepto en que no se usó ferroceno. Las placas de elastómero negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QUV durante 600 horas y los resultados de las propiedades físicas, antes y después de la exposición, se dan en la tabla 17. También se dan las propiedades promedio para las fórmulas de control de estos ejemplos y el ejemplo A.

Tabla 20

	<u>Ejemplo</u>				<u>Propiedades de control promedio</u>
	<u>MMM</u>	<u>NNN</u>	<u>OOO</u>	<u>A</u>	
<u>Propiedades físicas</u>					
<u>Antes Exposición QUV</u>					
Densidad total, g/l	752	-	704	720	720
Dureza, Shore A	87	-	85	90	87
Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup>	56,7	-	49,0	52,7	54,6

(cont.)

Tabla 20 (continuación)

	<u>Ejemplo</u>				<u>Propiedades de control promedio</u>
	<u>PPP</u>	<u>NNN</u>	<u>OOO</u>	<u>A</u>	
<u>Propiedades físicas Antes Exposición QUV</u>					
Alargamiento, %	90	-	70	65	75
Desgarramiento matriz C, kg/m	1959	-	2225	2403	2136
<u>Resultados Exposición QUV</u>					
<u>Aspecto superficial</u>	<u>Tizado medio</u>	<u>Tizado medio</u>	<u>Tizado liviano</u>	<u>Tizado medio</u>	<u>Tizado medio</u>
Valor NIR	-	-	2.1	4.1	5.1
<u>Propiedades físicas, Después Exposición QUV</u>					
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	-	-	57.7	70.3	63.7
Alargamiento, %	-	-	80	70	75
Desgarramiento matriz C, kg/m	-	-	1958	2136	2047

Ejemplos DEP-TTT

Estos ejemplos son similares a los ejemplos C a I para ilustrar el efecto sobre la formación de tiza de la eliminación por incrementos del polímero/poliol de una fórmula de elastómero que lo contiene y su reemplazo con un poliol que no contiene polímero. La fórmula básica se presenta en la tabla 21 como ejemplo PPP. El polímero/poliol PP-3 fue reemplazado por incrementos con una cantidad igual del poliol de base P-1. Los componentes extendedores de cadena, dietilengli-

col y P-4, fueron aumentados ligeramente con niveles crecientes de polirol de base, P-1, para mantener un elastómero de aproximadamente el mismo nivel de dureza. Los procedimientos empleados fueron los descritos en los ejemplos A y 1 a 5. Las piscas de color negro fueron expuestas en la prueba de intemperie QUV durante 600 horas y los resultados y las propiedades físicas antes y después de la exposición se dan en la tabla 21.

TABLA 21

EJEMPLO

PPP QQQ RRR SSS TTT

Polímero/políol PP-3	85,47	67,2	49,8	32,8	16,2
Políol P-1	-	16,8	33,2	49,2	64,8
Extensor de dietilenglicol	8,55	9,41	10,0	10,50	11,18
Políol P-4	5,98	6,59	7,0	7,41	7,82
BP-9	2,0	-	-	-	-
Prepolímero isocianato FIC-8, Índice	105	-	-	-	-
Polímero/políol, % pond. de PP-3 + P-1	100	80	60	40	20

Propiedades físicas antes exposición QUV

Densidad total, g/l	720	656	656	640	720
Dureza, Shore A	36D	89	92	86	91
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	65,8	54,6	47,9	42,3	57,0
Alargamiento, %	75	70	85	85	90
Desgarramiento matriz C, kg/m	2848	2581	2492	2314	2759

Resultados exposición QUV

Aspecto superficial

Valor NIR	8,7	1,6	1,3	0,6	0,6
Color	71,4	59,2	51,0	36,3	55,6
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	85	85	65	95	80
Alargamiento, %	2314	2225	1958	1780	2047

Propiedades físicas después exposición QUV

Resistencia a la tracción, kg/cm<sup>2</sup>

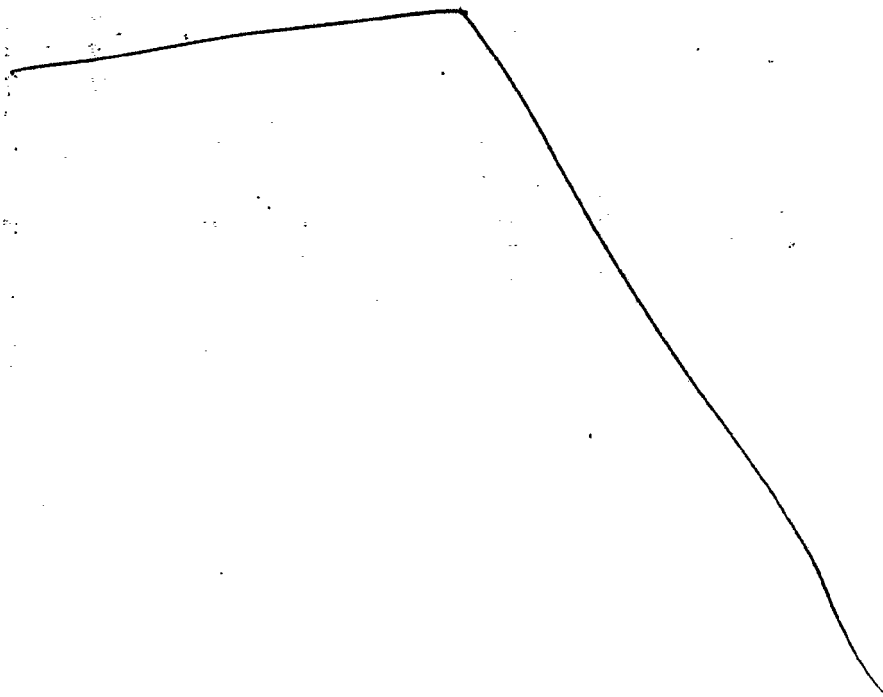
Alargamiento, %

Desgarramiento matriz C, kg/m

Ejemplos III, 24 y 25

A tres composiciones de polímero/poliol que comprendían cada una 85,34 partes de polímero/poliol PP-2, 8,53 partes de dietilenglicol, 5,98 partes de polioliol P-4, y 0,15 partes de catalizador de dilaurato de dibutilestaño se agregaron 2,0 partes de pasta de negro de humo que comprendía 14% de negro de humo en polioliol P-1 y, respectivamente 0, 0,5 y 1,0 partes de DRF-121, un producto comprado a Arapahoe Chemical Company y que se cree contiene aproximadamente 2 por ciento ponderal de un polímero 2,2-diferrocenilpropano preparado según la preparación 1 revelada en la patente estadounidense, número 3.927.881 (columnas 5 y 5). El resto de DRF-121 es una cloroparafina que no debe tener efecto sobre la formación de tiza por intemperie del elastómero de poliuretano final, aunque la identidad precisa del componente de cloroparafina no ha sido determinada. La proporción del polímero 2,2-diferrocenilpropano en cada composición de polímero/poliol llega así a aproximadamente 0, 0,01 y 0,02 por ciento ponderal, respectivamente. Cada composición fue calentada a 37,7°C, y luego mezclada con una cantidad estequiométrica más un exceso del 5% (es decir, una cantidad suficiente para proveer un poliuretano con un índice 105) del isocianato prepolímero en composición PIC-8. El mezclado se realizó utilizando una mezcladora a 2000 rpm. Las mezclas líquidas de uretano fueron vertidas en moldes de placa de aluminio calentados (65,5°C) de 6,35 x 152,4 x 406,4

milímetros en cantidades suficientes para formar placas de aproximadamente 720 g/litro de densidad. Las placas de elastómero de uretano microcelular terminadas fueron retiradas del molde en 5 minutos. Cada una contenía 0,2 por ciento ponderal de negro de humo. Las placas fueron sometidas a exposición a la intemperie QUV durante 1000 horas con el siguiente ciclo: 8 horas de luz UV a 48,9°C, seguido de 4 horas de humedad en condensación a 37,7°C. El estado de las placas bajo intemperie fue evaluado visualmente y calorimétricamente, y los resultados se presentan en la tabla 22 siguiente. Las placas de los ejemplos 24 y 25 no presentaron formación de tiza.



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 método para producir un poliuretano de color oscuro, haciendo reaccionar una mezcla que comprende: (a) una composición de polímero/poliol que contiene un polímero que está dispersado en un poliol y que está hecho de uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizados y un metaloceno de la clase que consiste en ferroceno, un derivado de ferroceno, cobaltoceno y niqueloceno en una cantidad eficaz para proporcionar resistencia a la desintegración en polvo o formación de tiza; y (b) un poliisocianato orgánico, en presencia de (c) un catalizador para la reacción de (a) y (b) y (d) un pigmento oscuro para producir el poliuretano.

15

20

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el metaloceno es ferroceno o un polímero de ferroceno en una cantidad eficaz para proporcionar resistencia a la desintegración en polvo o formación de tiza.

25

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el ferroceno está presente en la cantidad de aproximadamente 0,035 a aproximadamente 2,5% en peso basado en el peso de dicho poliuretano.

30  
16087

4ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en donde existe incluido un poliol de bajo peso molecular en

1 calidad de extendedor de cadena.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en donde dicho extendedor de cadena es un glicol aromático o alifático.

5 6ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en donde la cantidad de polímero dispersado en dicho polirol es aproximadamente 4 a aproximadamente 50% en peso basado en el peso de la composición de polímero/polirol.

10 7ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en donde la cantidad de polímero dispersado en dicho polirol es aproximadamente 15 a aproximadamente 35% en peso basado en el peso de dicha composición de polímero/polirol.

8ª.- Un método según la reivindicación 7ª, en donde dicho polímero comprende acrilonitrilo polimerizado.

15 9ª.- Un método según la reivindicación 8ª, en donde dicho polímero comprende acrilonitrilo polimerizado y estireno polimerizado en una relación en peso de 20:80 a 100:0.

20 10ª.- Un método según la reivindicación 9ª, en donde la relación en peso de acrilonitrilo polimerizado a estireno polimerizado en dicho polímero varía desde aproximadamente 60:40 a 85:15.

25 11ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en donde dicho poliuretano está pigmentado en negro con negro de humo.

12ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que dicha composición contiene un catalizador para la reacción de formación del poliuretano.

13ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en donde dicha composición contiene un pigmento de color oscuro

1 ro.

14ª.- Un método según la reivindicación 13ª, en el que dicho pigmento es un pigmento rojo oscuro.

5 15ª.- Un método para producir un poliuretano de color oscuro.

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

Esta Memoria consta de sesenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 31. AGO. 1977

P.A.  
Alberto de Elaburu  
Por P. de

16087  
TGG.