

5 DIC. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sentación y según el contenido
tenido de la memoria de la invención.

11	NÚMERO	463.841
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	4-11-1977

10 A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NÚMERO				
	739.380		5-11-1976		EE.UU.

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN DISPOSITIVO DE SEPARACION DE FIBRAS HUECAS"

71	SOLICITANTE (S)
	NL INDUSTRIES, INC. (NL-1613)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1230 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York 10020, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
	Thaddeus Francis Kroplinski y Barton Carr Case

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DCN OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.041)

jga

1 CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a composiciones polímeras designadas como poliuretanos y, más particularmente, se refiere a tales poliuretanos derivados de un prepolímero de un agente multifuncional tal como aceite de ricino y un diisocianato orgánico que se cura con un agente de reticulación que comprende el éster de un alcohol polivalente que tiene dos o tres grupos hidroxilo y un ácido alifático de al menos 12 átomos de carbono y uno o más grupos epoxi -
10 y/o hidroxil por molécula.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las composiciones de poliuretanos obtenidas por reacción de un prepolímero adecuado de un diisocianato orgánico y un agente de curado tal como un polialcohilenglicol son generalmente bien conocidas. De ordinario, el diisocianato orgánico se hace reaccionar con un compuesto polifun--
20 cional adecuado que contiene grupos hidrógeno activos para proporcionar una composición de prepolímero. El prepolímero se hace reaccionar después con un agente de curado o de reticulación adecuado para proporcionar la composición de poliuretano. Por ejemplo, la Patente de los EE.UU. n° - - -
25 3.362.921 describe un poliuretano elastómero derivado de un prepolímero obtenido haciendo reaccionar aceite de ricino y un diisocianato orgánico tal como toluendiisocianato. El --
prepolímero resultante se reticula por reacción con un éster adecuado de un alcohol polivalente que contiene al me--
30 nos cuatro grupos hidroxil, p. ej., monorricinoleato de pentaeritrita. La Patente de EE.UU. n° 3.362.921 describe que es esencial utilizar un agente de reticulación o de curado

1 derivado de ésteres de alcoholes polivalentes que contienen
al menos cuatro grupos hidroxilo con objeto de obtener un poliuretano curado que tenga propiedades elastómeras deseables para aplicaciones de encapsulación.

5

LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de poliuretano obtenida por reacción de un prepolímero de diisocianato con un éster de un alcohol polivalente que contiene dos o tres grupos hidroxilo y un ácido alifático de al menos 12 átomos de carbono y uno o más grupos epoxi y/o hidroxilo por molécula.

10

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15

A. Prepolímero

Las composiciones de prepolímero adecuadas utilizadas en la presente invención se preparan por reacción de un material polímero que contiene hidrógeno activo comprendido dentro de intervalos particulares de peso molecular y número de acidez con una cantidad controlada de un diisocianato, estando presente el diisocianato en cantidades mayores que la estequiométrica. Ejemplos de materiales polímeros que contienen hidrógeno activo que pueden utilizarse son poliésteres, aceite de ricino, poli(éster amidas) y polialcoholen-éter-glicoles. Las composiciones de prepolímero preparadas por reacción de un diisocianato con materiales que contienen hidrógeno activo se describen más completamente en las Patentes de EE.UU. núms. 2.625.531; 2.625.532; 2.625.535; 2.692.873 y 2.702.797.

20

25

30

Los diisocianatos orgánicos utilizados en la pre-

1 -paración de las composiciones de prepolímero son aquellos -
que son conocidos en la técnica por ser útiles en la prepa-
ración de tales composiciones por reacción con materiales -
que contienen hidrógeno activo. Se prefieren los arilendi-
5 -socioanatos, tales como los representados por los diisociana-
tos de las series del benceno y del naftaleno o mezclas de
estos compuestos. Como ilustrativos de los arilendiisociana-
tos que pueden emplearse se pueden citar los siguientes: --
tolilendiisocianato (2,4/2,6), toluen-2,4-diisocianato, to-
10 luen-2,6-diisocianato, m-fenilendiisocianato, xenilen-4,4'-
-diisocianato, naftalen-1,5'-diisocianato, 3,3'-bitolilen--
-4,4'-diisocianato, difenilenmetano-4,4'-diisocianato, 4- -
-clorofenilen-2,4-diisocianato, dianisidindiisocianato, di-
fenilenéter-4,4'-diisocianato, e isocianatos polímeros ta-
15 les como polimetilen-polifenilen-isocianato. Otros arilen--
diisocianatos que son útiles incluyen derivados sustituidos
con alcohol inferior, derivados sustituidos con halógenos
y también derivados sustituidos con alcoxi. Pueden utilizar
se otros diisocianatos de hidrocarburos aromáticos así como
20 isocianatos alifáticos.

Los materiales polímeros que contienen hidrógeno
activo adecuados utilizados en la preparación del prepolíme-
ro incluyen aceite de ricino, un glicol o un monoéster de -
poliglicol de un ácido hidroxí-carboxílico de al menos 12 -
25 átomos de carbono, polialcoholen-éter-glicoles, y mezclas -
de cualesquiera de las sustancias anteriores.

Los monoésteres de glicol y de poliglicol de los
ácidos hidroxí-carboxílicos de al menos 12 átomos de carbo-
no se preparan por reacción de un ácido hidroxí-carboxílico
de al menos 12 átomos de carbono con alcoholes alifáticos -

inferiores divalentes o alcoholes-éter, tales como etilen--
glicol, propilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, di--
propilenglicol, hexametilenglicol, y polietilen- y polipro-
pilenglicoles, de acuerdo con procedimientos bien conocidos
5 en la técnica anterior tales como la esterificación direc--
ta. Estos ácidos hidroxí-monocarboxílicos pueden ser satura-
dos o insaturados. Ejemplos ilustrativos de esta clase de -
hidroxiácidos son los siguientes: ácido ricinoleico, ácido
12-hidroxiesteárico, ácido hidroxipalmítico, ácido hidroxí-
10 pentadecanoico, ácido hidroximirístico, ácido hidroxiceróti-
co, etc.

Los ésteres preferidos utilizados en la prepara--
ción de estos prepolímeros son monorricinoleato de propilen
glicol, monorricinoleato de etilenglicol, y 12-hidroxiesteá-
15 rato de propilenglicol. Asimismo, otros ésteres son útiles
en la preparación de los prepolímeros, con inclusión de mo-
norricinoleato de dietilenglicol, monorricinoleato de poli-
etilenglicol, monorricinoleato de dipropilenglicol, 12-hi--
droxiestearato de polipropilenglicol, hidroxipalmitato de -
20 propilenglicol, etc.

Los ésteres de los ácidos hidroxicarboxílicos de
al menos 12 átomos de carbono pueden utilizarse en una pro-
porción en peso con aceite de ricino de aproximadamente 80
a 40% del éster a aproximadamente 20 a 60% de aceite de ri-
25 cino, siendo la proporción preferida aproximadamente 61 a -
63% del éster a aproximadamente 39 a 37% de aceite de rici-
no.

Se ha encontrado también que aproximadamente 2 a
9 equivalentes de NCO del diisocianato orgánico por equiva-
lente de grupo hidroxí en la mezcla de aceite de ricino y -
30

el éster proporcionan un intervalo útil de composiciones de prepolímero.

El aceite de ricino que puede utilizarse para preparar los prepolímeros puede estar representado por cualquier calidad comercial de aceite de ricino. La calidad preferida de aceite de ricino es una calidad de baja acidez y bajo contenido en materias volátiles asequible comercialmente como un aceite de ricino "DB" obtenido de NL Industrias, Inc.

Los polialcohlen-éter-poliolés utilizados para preparar el prepolímero son derivados polioxipropilenados de propilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, o pentaeritrita. Los polioxipropilen-poliolés preferidos utilizados en la preparación de los prepolímeros son los derivados de peso molecular 200 a 800 de propilenglicol y los derivados de peso molecular 700 a 3.000 de trimetilolpropano. La preparación de estos polialcohlen-éter-glicoles y su reacción con diisocianatos orgánicos, para producir composiciones de prepolímero, puede llevarse a cabo de acuerdo con las Patentes de EE.UU. 2.702.797 y 2.692.873.

Los prepolímeros preferidos, por ejemplo, se pueden preparar por combinación de aceite de ricino DB, polioxipropilenglicol y un arilen-diisocianato. La mezcla debe calentarse durante 4 horas a 70°C. Sin embargo, se pueden emplear satisfactoriamente otras temperaturas, desde aproximadamente 20°C a 100°C.

Los poliésteres que se hacen reaccionar con el diisocianato orgánico pueden prepararse por la reacción de dos reactivos bifuncionales, siendo uno un ácido carboxílico dibásico y el otro un glicol. Las poliéster-amidas pue-

1 den prepararse por la reacción de un ácido carboxílico dibá-
sico con diaminas o aminoalcoholes. Los poliésteres tienen
preferiblemente un número de hidroxilo comprendido entre --
aproximadamente 40 y aproximadamente 100, y un número de ---
5 ácido de 0 a 7.

Como ejemplos ilustrativos de los ácidos carboxí-
licos dibásicos, preferiblemente aquellos cuyos grupos car-
boxilo están unidos a carbonos terminales que pueden utili-
zarse en la preparación de los poliésteres y las poliéster-
10 -amidas, pueden citarse los ácidos succínicos, glutárico, -
adípico, pimélico, maleico, malónico, fumárico, tereftáli-
co, cítrico, etc. Entre los glicoles que pueden utilizarse
en la formación de los poliésteres se encuentran etilengli-
col, propilenglicol, 1,3-tolilenglicol, trietilenglicol, bu-
15 tilenglicol, hexametilenglicol, decametilenglicol, y mono--
éteres de glicerina. Entre las diaminas que son útiles en -
la formación de las poliéster-amidas se encuentran aquellas
que contienen al menos un grupo amino primario, incluyendo
como ejemplos representativos etilendiamina, propilendiami-
20 na, tetrametilendiamina, m-fenilendiamina y 3,3'-diaminodi-
propiléter. Los amino-alcoholes primarios útiles en la for-
mación de poliamidas incluyen 3-aminopropanol, 6-aminohexa-
nol, 4-aminobutanol, etc.

B. Agente de reticulación

25 De acuerdo con esta invención, se ha encontrado -
que los ésteres de alcoholes polivalentes que contienen 2 ó
3 grupos hidroxilo y un ácido alifático de al menos 12 átomos
de carbono y uno o más grupos hidroxilo y/o epoxi por molécu-
la, son útiles en el curado de composiciones de prepolíme--
30 ro, en las que el producto resultante tiene propiedades fí-

1 -sicas y eléctricas superiores a las composiciones de prepo-
límico curadas con agentes de curado convencionales. Los --
ácidos hidroxi- y/o epoxi-alifáticos de al menos 12 átomos
de carbono que forman un éster, cuando se hacen reaccionar
5 con alcoholes polivalentes de 2 ó 3 grupos hidroxi, pueden
ser saturados o insaturados. Ilustrativos de esta clase de
hidroxiácidos son los siguientes: ácido ricinoleico, ácido
12-hidroxiesteárico, ácido hidroxipalmítico, ácido hidroxi-
pentadecanoico, ácido hidroximirístico, y ácido hidroxiceró-
10 tico, así como los derivados epoxidados de estos ácidos. La
longitud de la cadena de carbonos de los ácidos hidroxi- --
y/o epoxialifáticos está limitada sólo hasta el límite de --
que comercialmente son asequibles ácidos alifáticos que tie-
nen aproximadamente 22 átomos de carbono. Sin embargo, se --
15 contemplan también ácidos hidroxi-alifáticos que tengan más
de 22 átomos de carbono.

Entre los alcoholes polivalentes, que contienen 2
ó 3 grupos hidroxi, que pueden hacerse reaccionar con áci--
dos hidroxi- y/o epoxialifáticos para formar un éster, se --
20 encuentran los siguientes: etilenglicol, propilenglicol, --
glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpro-
pano (TMP), trimetiloletano (TME) y análogos.

Los ésteres que son útiles como agentes de curado
para los prepolímeros se preparan de acuerdo con procedi- --
25 mientos conocidos tales como la esterificación directa re--
sultante de la reacción de un ácido hidroxi- y/o epoxialifá-
tico con un alcohol polivalente que contenga 2 ó 3 grupos --
hidroxi. Pueden emplearse también otros procedimientos bien
conocidos para producir ésteres. Los agentes de curado pre-
30 feridos para los prepolímeros son monoricinoleato de etil-

1 -englicol, monorricinoleato de trimetilolpropano y monorrici
noleato de trimetiloletano, así como los di- y triésteres,
y mezclas de estos ésteres. Otros ésteres que pueden utili-
zarse incluyen monorricinoleato de propilenglicol, monorri-
5 cinoleato de dipropilenglicol, monorricinoleato de glicerina
y análogos, así como cualesquiera otros ésteres que pue-
dan resultar de la reacción de los alcoholes polivalentes y
ácidos alifáticos arriba enumerados.

10 Se descubrió también que el aceite de ricino poli-
merizado por oxidación, esto es, aceite de ricino "sopla- -
do", puede utilizarse como parte de la mezcla curativa para
los fines de mejorar la flexibilidad incluso a valores mayo-
res que los obtenidos en caso contrario sin el aceite de ri-
cino polimerizado o "soplado".

15 Los productos de poliuretano curados de esta in-
vención son particularmente útiles para recubrimiento y en-
capsulación de componentes electrónicos tales como, por - -
ejemplo, para encapsulación de equipo de sonar submarino. -
Los productos son también útiles en sistemas de revestimien-
20 to y, particularmente, para encapsulación de fibras huecas
de dispositivos de separación de fluidos empleados para ul-
trafiltración, ósmosis inversa y hemodiálisis, etc. Por - -
ejemplo, se emplean dispositivos de separación de fibras --
huecas para diálisis, ultrafiltración, ósmosis inversa, he-
25 modiálisis, hemoultrafiltración, y oxigenación de la san- -
gre. En general, el dispositivo de separación consiste en -
una pluralidad de fibras huecas finas cuyas porciones extre-
mas están encapsuladas en una placa de tubos y cuyos extre-
mos de fibra abiertos terminan en una cara de placa de tu-
30 bos que permite el acceso del líquido al interior de las fi

1 bras. Los elementos de separación están cerrados hermética-
mente dentro de una envoltura para formar una celda de sepa-
ración que tiene una o más aberturas para líquido que permi-
ten el paso de un fluido a través de las fibras y otro alre-
5 dedor de las fibras sin mezclado de los dos fluidos. El ele-
mento de separación puede tener dos placas tubulares o una
sola placa tubular, en cuyo último caso las fibras están do-
bladas hacia atrás de tal modo que todos los extremos termi-
nan juntos. La configuración general del elemento separador
10 y la celda separadora es similar a un cambiador de calor tu-
bular. Las patentes representativas de la técnica de los --
dispositivos de separación de fibras huecas incluyen las Pa-
tentes de EE.UU. núms. 2.972.349; 3.228.876; 3.228.877; --
3.422.008; 3.423.491; 3.339.341; 3.503.515, etcétera.

15 El material de la placa tubular debe llenar el es-
pacio entre las fibras huecas y, sin embargo, no deformar--
las. Además, el borde cortado de las fibras huecas tiene --
que permanecer sustancialmente circular después del corta--
do. Adicionalmente, aquél tiene que ser fácil de manejar y
20 tiene que fabricarse formando una unidad robusta. Y, por su
puesto, tiene que ser no tóxico cuando se usa en aplicacio-
nes biomédicas. El producto de poliuretano curado de la pre-
sente invención es especialmente útil como material para la
placa tubular.

25 Muchos de los dispositivos de separación descri-
tos arriba tienen que lavarse a fondo con etanol antes de --
su uso. Como resultado, el material de la placa tubular tie-
ne que exhibir una resistencia satisfactoria al alcohol pe-
ro no tiene que ser tan duro o rígido que sea difícil cor-
30 tarlo. Inesperadamente, se ha encontrado que los ésteres de

1 -alcoholes polivalentes que contienen dos o tres grupos hi--
droxi y un ácido alifático de al menos 12 átomos de carbono
y uno o más grupos hidroxí y/o epoxi por molécula, cuando --
se utilizan para curar los prepolímeros de la presente in--
5 vención exhiben una combinación excepcional de flexibilidad
superior y resistencia excelente al etanol.

El principio y la práctica de la invención se --
ilustrarán ahora por los ejemplos que siguen, los cuales --
son únicamente ilustrativos de aquélla, y no se tiene la in--
10 tención de que la invención se limite a los mismos, ya que
modificaciones en la técnica y en la operación resultarán --
evidentes para cualquier experto en la técnica. Todas las --
partes y porcentajes expresados en los ejemplos siguientes
están dados en peso a no ser que se indique otra cosa.

15 Los polímeros y las estructuras conformadas de --
los mismos preparados en los ejemplos que siguen se evalua--
ron de acuerdo con los procedimientos siguientes:

DUREZA

20 Se determinaron las lecturas del durómetro Shore
D, de acuerdo con ASTM D 2240. Las muestras evaluadas se cu--
raron durante 16-20 horas a la temperatura ambiente, más 2
horas a 75°C, más 5-7 días a la temperatura ambiente.

RESISTENCIA AL ALCOHOL

25 La resistencia al etanol de las muestras de polí--
mero curadas se determinó de acuerdo con ASTM D 543. Las --
muestras evaluadas se curaron 16-20 horas a la temperatura
ambiente, más 8 horas a 75°C, y se enfriaron a la temperatu--
30 ra ambiente.

1 PREPARACION DEL PREPOLIMERO

5 A. Una mezcla de 204 gramos de un polioxipropilen
 glicol de peso molecular 400, 205 gramos de aceite de rici-
 no, y 795 gramos de 4,4'-difenilen-metano-diisocianato - -
 (MDI) se cargó al reactor en atmósfera de nitrógeno y con -
 10 agitación. La temperatura se elevó lentamente a 75°C y se -
 mantuvo a 70-80°C durante 7 horas, enfriando en caso neces^a
 rio. El prepolímero resultante tenía un contenido de NCO de
 aproximadamente 16,2% y una viscosidad de aproximadamente -
 6.000 centipoises (cps).

B. Siguiendo el procedimiento del párrafo A ante-
 rior, se preparó un prepolímero basado en:

15	Polioxipropilentriol de peso molecu lar 1.560 derivado de trimetilolpro pano	519 gramos
	Polioxipropilenglicol (peso molecu- lar 400)	343 "
	4,4'-Difenilen-metano-diisocianato .	1.331 "

20 Este prepolímero tenía un contenido de NCO de - -
 aproximadamente 15% y una viscosidad de aproximadamente - -
 32.000 cps.

25 Las composiciones de prepolímero se curan por adi-
 ción de un agente de curado que comprende un éster de un al-
 cohol polivalente que tiene 2 ó 3 grupos hidroxilo y un áci-
 do alifático de al menos 12 átomos de carbono y uno o más -
 grupos hidroxilo y/o epoxi o mezclas de tales ésteres para ob-
 tener un producto elastómero. El procedimiento de curado --
 puede llevarse a cabo a la temperatura ambiente o a una tem-
 peratura elevada.

30 Lo que sigue es una reseña del procedimiento que

1 puede utilizarse para preparar elastómeros de uretano curados a la temperatura ambiente y curados en caliente:

Procedimiento para curado a la temperatura ambiente

5 El agente de curado y el prepolímero se mezclan en las proporciones correctas hasta que son completamente homogéneos. La mezcla se desgasifica después durante 3 a 5 minutos a 5 mm de presión de mercurio. La mezcla desgasificada se vierte luego en moldes y se deja curar a la temperatura ambiente.

10 Procedimiento para curado en caliente

El prepolímero y el agente de curado se desgasifica separadamente durante aproximadamente 30 minutos a 5 mm de presión de mercurio o al menos hasta que se rompa toda la espuma que aparece inicialmente. El prepolímero y el agente de curado pueden calentarse para facilitar la desgasificación. El prepolímero y el agente de curado se mezclan después a fondo, en las proporciones correctas, y se someten de nuevo a vacío a 60°C durante aproximadamente 5 minutos a 5 mm de presión de mercurio para eliminar el aire introducido durante el mezclado. La mezcla desgasificada se vierte después en moldes y se cura durante 4 horas a 100°C.

25 En los ejemplos 1-16 que siguen, se utilizó el procedimiento de curado en caliente para ilustrar los elastómeros de uretano curados de la presente invención. Las cantidades de los agentes en los ejemplos 1-16 se expresan en partes en peso.

EJEMPLO 1

Prepolímero A	272
Monorricinoleato de trimetilolpropano	220
Relación NCO/OH	1,1

30

10117

1	<u>EJEMPLO 2</u>	
	Prepolímero A	272
	Trirricinoleato de trimetilolpropano	391
	Relación NCO/OH	1,1
5	<u>EJEMPLO 3</u>	
	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de trimetilolpropano	154
	Trirricinoleato de trimetilolpropano	117
	Relación NCO/OH	1,1
10	<u>EJEMPLO 4</u>	
	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de trimetilolpropano	132
	Trirricinoleato de trimetilolpropano	156
	Relación NCO/OH	1,1
15	<u>EJEMPLO 5</u>	
	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de trimetiloletano	221
	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 6</u>	
20	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de propilenglicol	193
	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 7</u>	
	Prepolímero A	272
25	Monorricinoleato de etilenglicol	215
	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 8</u>	
	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de glicerina	162
30	Relación NCO/OH	1,1

1	<u>EJEMPLO 9</u> (ejemplo testigo)	
	Prepolímero A	272
	Aceite de ricino	342
	Relación NCO/OH	1,1
5	<u>EJEMPLO 10</u> (ejemplo testigo)	
	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de pentaeritrita	169
	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 11</u>	
10	Prepolímero B	302
	Monorricinoleato de propilenglicol	193
	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 12</u>	
	Prepolímero B	302
15	Monorricinoleato de etilenglicol	215
	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 13</u> (ejemplo testigo)	
	Prepolímero B	302
	Monorricinoleato de pentaeritrita	169
20	Relación NCO/OH	1,1
	<u>EJEMPLO 14</u> (ejemplo testigo)	
	Prepolímero B	302
	Aceite de ricino	342
	Relación NCO/OH	1,1
25	<u>EJEMPLO 15</u>	
	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de etilenglicol	151
	Aceite de ricino soplado	105
	Relación NCO/OH	1,1

1 EJEMPLO 16

	Prepolímero A	272
	Monorricinoleato de etilenglicol	173
	Aceite de ricino soplado	70
5	Relación NCO/OH	1,1

En los ejemplos 1-16 se efectuó el curado a la temperatura ambiente durante 16-20 horas más 8 horas a 75°C, se enfrió a la temperatura ambiente y luego se sometió el producto curado al microtomo. Las secciones cortadas con el microtomo se examinaron al microscopio con respecto al contacto del compuesto de encapsulación con las fibras huecas y con respecto a la retención de la geometría de la fibra. En todos los casos, el contacto con las fibras huecas se consideró excelente, y los extremos de las fibras mantenían su geometría. Las propiedades de dureza y resistencia al alcohol de los polímeros de los ejemplos anteriores se dan en la tabla siguiente.

Como se puede ver en la tabla, aunque los polímeros de los ejemplos testigo 10 y 13 exhiben buena resistencia al alcohol, estos polímeros son excesivamente duros o inflexibles. Asimismo, los polímeros de los ejemplos testigo 9 y 14 exhiben una flexibilidad satisfactoria, pero estos polímeros tienen una deficiente resistencia al alcohol. Los ejemplos de la invención exhiben la combinación excepcional e inesperada de flexibilidad satisfactoria y resistencia excelente al alcohol.

T A B L A

Ejemplos 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

Dureza Shore D

Inicial

72 29 62 55 70 72 67 74 46 72 72 64 75 31 53 62

10 segundos

66 14 48 37 62 64 60 65 18 70 58 50 73 16 25 45

Resistencia al etanol

% de hinchamiento en

volumen 9,5 13,8 10,5 10,8 10,9 14,6 11,2 15,1 30,2 6,6 14,6 11,2 10,3 28,4 15,0 10,5

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un dispositivo de separación de fibras huecas que comprende un haz de fibras huecas constituido por una pluralidad de fibras huecas finas cuyas porciones extremas están encapsuladas en una placa tubular y cuyos extremos de fibra abiertos terminan en una cara de placa tubular, estando el haz resultante herméticamente cerrado dentro de una envoltura para formar una celda de separación que tiene una o más aberturas para fluido que permiten el paso de un fluido a través de las fibras y de otro alrededor de las fibras sin mezclado de los dos fluidos, comprendiendo dicha placa tubular una composición de poliuretano curada constituida esencialmente por: A) un prepolímero que comprende el producto de reacción de aceite de ricino y polioxipropilenglicol con al menos un mol de un diisocianato orgánico por cada grupo hidroxilo del polialcohol, y B) un agente de reticulación que comprende el éster de i) un alcohol polivalente que contiene 2 ó 3 grupos hidroxilo, y ii) un ácido alifático de al menos 12 átomos de carbono y uno o más grupos hidroxilo y/o epoxi por molécula y mezclas de dicho éster y aceite de ricino soplado.

2ª.- El dispositivo de la reivindicación 1ª en el que el diisocianato orgánico del prepolímero es difenilmetano-4,4'-diisocianato.

1 3ª.- El dispositivo de la reivindicación 1ª en
el que la composición de poliuretano se compone esencial-
mente de: A) un prepolímero que comprende el producto de
reacción de aceite de ricino y polioxipropilenglicol con
5 al menos un mol por cada grupo hidroxil del polialcohol, de
toluen-2,4-diisocianato, toluen-2,6-diisocianato o sus mez-
clas, difenileno-metano -4,4'-diisocianato, o m-fenilendi-
isocianato, y B) un agente de reticulación que comprende
el monoéster y/o diéster de etilenglicol y ácido ricino-
10 leico o un mono, di o triéster de ácido ricinoleico y tri-
metilolpropano o trimetiloetano o mezclas de los mono, di
o triésteres.

 4ª.- Un dispositivo de separación de fibras
huecas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

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

20

Madrid, 31.JUL.1978

P.A.

25

Oscar de Elizaburu
Por Poder.



26078

JL/.