

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES 21 22

NUMERO **464399** A1

FECHA DE PRESENTACION
23. NOV. 1977

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

Concedida en virtud de la Ley de Patentes de 1974 con los datos que aparecen en la propia descripción y en el contenido de la memoria adjunta.

20 JUL. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 703.022	6.7.76	EE. UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	42 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 460.407
------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION LIQUIDA DE POLIMERO/POLIOL"

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION (C-10792-SP-1)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Frank Edward Critchfield, Richard Michael Gerkin y Leslie Earl Hawker

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.945)

BAD ORIGINAL

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir composiciones líquidas a partir de polímero/poliol que contienen poliols con mucho óxido de etileno, siendo tales composiciones adecuadas para preparar elastómeros de poliuretano.

5 Los elastómeros de poliuretano se usan en amplio número de aplicaciones, comprendidas entre suelas de zapatos y cuadros de instrumentos de automóviles. En un cierto número de tales aplicaciones se requiere el uso de cantidades sustanciales de extensores de cadena, de bajo peso molecular, para proporcionar las propiedades físicas necesarias.

10 Desgraciadamente, tales extensores de cadena sólo son compatibles en cantidades insatisfactoriamente bajas con los poliols usuales a base de polióxido de propileno, que sólo contienen una cantidad pequeña de óxido de etileno, típicamente como remate, para proporcionar el porcentaje por ciento de grupos hidroxilo primario deseado, como es sabido, para que la reactividad sea apropiada. Esta incompatibilidad se puede tolerar en alguna medida, y los usuarios pueden añadir típicamente tales extensores en cantidades de hasta aproximadamente 100%, o incluso más, en peso, o así, en exceso respecto a la cantidad compatible. Sin embargo, los problemas y limitaciones de tratamiento creados son significativos. Así, los transportes y/o almacenamiento a granel, incluso durante cortos períodos de tiempo, no son económicamente factibles debido a la resultante separación de fases entre poliol y extensor de cadena. E incluso en el uso, el tratamiento requiere una mezcla apropiada para evitar la separación de fases. Además, las propiedades físicas de los elastómeros resultante pue

den resultar a veces insatisfactorias, por ejemplo debido a una mezcla marginal.

5 Se han hecho intentos de desarrollar extensores de cadena adecuados que fuesen compatibles en cantidades relativamente grandes con tales polioles. Una técnica para reforzar la compatibilidad de los extensores de cadena ha sido rematar los polioles a base de polióxido de propileno con cantidades sustanciales de óxido de etileno.

10 El uso de tales polioles a base de óxido de propileno rematados con mucho óxido de etileno hace difícil la preparación de polímero/polioles, si no imposible, por las técnicas actualmente usadas. Esto restringe significativamente la utilización de tales polioles en aplicaciones elastómeras, debido a que a menudo se necesita la utilización de polímero/polioles para permitir la preparación de 15 elastómeros con propiedades físicas satisfactorias, particularmente características de módulo. Los valores de módulo proporcionados por los propios polioles son a menudo inadecuados.

20 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar polímero/polioles muy reactivos que tienen características reforzadas de compatibilidad con extensores de cadena de bajo peso molecular, pero que se pueden preparar fácilmente.

25 Otro objeto proporciona un envase con polímero/poliol-extensor de cadena, que se puede almacenar durante períodos de tiempo extensos sin separación de fases.

30 Aún otro objeto estriba en proporcionar polímero/polioles capaces de ser convertidos a elastómeros que poseen propiedades físicas satisfactorias.

Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar elastómeros que tienen una estabilidad satisfactoria a la hidrólisis.

5 Aún otro objeto proporciona polímero/polioles - capaces de ser tratados por técnicas de moldeo por inyección con reacción, con características de desmoldeo satisfactorias, y en algunos casos superiores.

10 Todavía otro objeto estriba en proporcionar polioles que se pueden utilizar para preparar polímero/polioles y elastómeros que tienen las propiedades antes descritas.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar polioles caracterizados por unas propiedades de autoemulsificación, cuando se añaden cantidades incompatibles de ciertos extensores de cadena de bajo peso molecular.

Otros objetos y ventajas de la presente invención se harán evidentes por la siguiente descripción detallada.

20 Aunque la invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, aquí se describirán en detalle las realizaciones preferidas. Sin embargo, se ha de entender que no se pretende limitar la invención a las formas específicas descritas. Por el contrario, se pretende cubrir todas las modificaciones y formas alternativas que caigan dentro del espíritu y ámbito de la invención, tal como está expresada en las reivindicaciones adjuntas.

30 En general, la presente invención se propugna en base al descubrimiento de que se pueden proporcionar polí-

mero polioles adecuados, que poseen una compatibilidad satisfactoria con los extensores de cadena de bajo peso molecular, utilizando polioles de poli(oxipropileno-oxietileno) de alto contenido de óxido de etileno. La distribución del óxido de etileno en el polirol, así como la cantidad del mismo, son esenciales para proporcionar elastómeros con las propiedades deseadas. Conceptualmente, según la presente invención, una porción del óxido de etileno está presente como remate; y el resto está distribuido interiormente en la cadena de polirol. Tales polioles pueden tolerar también cantidades incompatibles de ciertos extensores de cadena de bajo peso molecular, sin crear problemas de tratamiento, debido a que la mezcla resultante presenta propiedades de autoemulsificación. Los elastómeros formados a partir de tales polímero/polioles tienen una estabilidad inesperadamente satisfactoria a la hidrólisis.

En lo que se refiere al constituyente polirol, el contenido total de óxido de etileno usado depende, en el sentido funcional, de la cantidad de extensor de cadena que se requiera para proporcionar las propiedades físicas elastómeras necesarias para la aplicación concreta de uso final. Así, en general, cuanto mayor sea el contenido de óxido de etileno mejor es el refuerzo de la compatibilidad con el extensor de cadena. Para la mayoría de las aplicaciones, el óxido de etileno total debe ser más de aproximadamente 15% en peso, basado en el peso total del polirol. Los polioles que contienen contenidos de óxido de etileno de hasta 50% resultarán ventajosos en el uso. En realidad, para algunas aplicaciones puede resultar útil utilizar polioles que contengan hasta 60 a 80, o incluso 90%, de óxido

de etileno.

Según la presente invención, se ha de determinar cuidadosamente la distribución del contenido de óxido de etileno presente en el poliol. Se prefiere incorporar anteriormente en la cadena de poliol tanto del óxido de etileno como sea posible, por razones que se discutirán más adelante. Sin embargo, como es sabido, es deseable utilizar en la preparación de productos de poliuretano polioles que tengan un tanto por ciento relativamente grande de grupos hidroxilo primario, para proporcionar una reactividad adecuada. Por tanto, es así deseable utilizar polioles que contengan al menos aproximadamente 65 a 70% de grupos hidroxilo primario. Para conseguir estos niveles, será necesario, por tanto, utilizar como mínimo aproximadamente 10 a 15% de óxido de etileno como remate del poliol. Si se requiere para el tratamiento un tanto por ciento mayor de grupos hidroxilo primario, se pueden emplear, ciertamente, mayores contenidos de óxido de etileno. Sin embargo, hay un límite superior útil, ya que la formación de polímero/polioles con relativamente muchos remates de óxido de etileno resulta a menudo difícil, si no imposible. Por esta razón, el poliol ha de contener generalmente un remate de menos que 35% de óxido de etileno; se cree que un remate de aproximadamente 30% es el límite superior práctico. Sin embargo, debido a que las propiedades de estabilidad conseguidas con un poliol que tenga un remate de 30% de óxido de etileno están en el límite, y debido a otras consideraciones que se discutirán más adelante, se prefiere utilizar un remate con óxido de etileno de no más de aproximadamente 20%.

También, y como se discutirá más adelante, la magnitud del óxido de etileno de remate frente al interior estará igualmente determinada por la estabilidad requerida a la hidrólisis, y por la magnitud de solubilización necesaria para la aplicación concreta de uso final. Así, se ha hallado que la compatibilidad de los extensores de cadena se refuerza algo cuando el óxido de etileno está presente como remate más que si está situado interiormente. Por otra parte, y según la presente invención, se reforzará la estabilidad a la hidrólisis si el contenido de óxido de etileno está situado interiormente. Por tanto, para conseguir unas propiedades globales óptimas, se preferirá generalmente utilizar un remate con óxido de etileno comprendido entre aproximadamente 15 y 20%. El resto del óxido de etileno necesario para compatibilidad estará situado interiormente. Típicamente, como mínimo, la cantidad de óxido de etileno interior debe ser aproximadamente 5%. Para muchas aplicaciones será deseable usar cantidades comprendidas entre 30 y 35%; pero si se desea se pueden usar cantidades hasta 60%.

La porción de óxido de etileno interior puede estar situada al azar en la cadena de polirol, o puede estar presente como uno o más bloques. Sin embargo, se prefiere distribuir el contenido de óxido de etileno al azar en la cadena de polirol, ya que se cree que esto proporciona una estabilidad a la hidrólisis mejor que la que se obtiene cuando el óxido de etileno interior está presente como un bloque.

La preparación de los polioles se puede efectuar según técnicas bien conocidas, que comprenden la reacción

5 del iniciador polihidroxílico que se emplee y los óxidos de propileno y etileno, en presencia de un catalizador de oxialcoholación. Usualmente, el catalizador es un hidróxido de metal alcalino tal como, por ejemplo, hidróxido potásico. La oxialcoholación del iniciador polihidroxílico se puede efectuar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 150°C, y usualmente a una presión elevada de hasta aproximadamente 14 kg/cm² manom., empleando cantidades suficientes de los óxidos de propileno y etileno, y un tiempo de reacción adecuado, para obtener un poliol del peso molecular deseado, que se sigue convenientemente durante el curso de la reacción por determinaciones normalizadas del índice de hidroxilo. Dependiendo de que se desee una distribución al azar o en bloques, los reaccionantes óxido de etileno y propileno se pueden introducir en el sistema de reacción en secuencia, para proporcionar cadenas que contengan los respectivos bloques de las diferentes unidades de oxialcoholeno, o se pueden introducir simultáneamente para proporcionar una distribución sustancialmente al azar.

20 Se puede emplear cualquier iniciador polihidroxílico adecuado, con funcionalidad di-, tri- o incluso mayor. Como ejemplos ilustrativos, cuando se forman dioles se pueden utilizar propilén-glicol, agua, etilenglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, dietilenglicol, o similares. Para la preparación de trioles se pueden emplear ventajosamente glicerina, trimetilolpropano o similares. Otros iniciadores útiles son bien conocidos en la técnica.

25 El índice de hidroxilo de los polioles para preparar los elastómeros de la presente invención puede va- -

30

riar de aproximadamente 20 a aproximadamente 60. Como es sabido, la selección de la funcionalidad y del índice de hidroxilo de los polioles determinará el peso molecular del poliol resultante.

5 Tal como aquí se usa, el índice de hidroxilo está determinado por, y definido como el número de miligramos de hidróxido potásico requerido para la completa neutralización del producto de hidrólisis del derivado completamente acilado preparado a partir de un gramo de poliol o mezcla de polioles. El índice de hidroxilo se define también por la siguiente ecuación, que refleja su relación con la funcionalidad y el peso molecular del reaccionante poliol:

$$\text{OH} = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{\text{P.M.}}$$

15 donde OH = índice de hidroxilo del poliol;

f = funcionalidad media, es decir, número medio de grupos hidroxilo por molécula de poliol; y
P.M.= peso molecular medio del poliol.

20 También se ha observado que los polioles de poli(oxipropileno-oxietileno) con alto contenido de óxido de etileno, aquí descritos, tienen funcionalidades mayores que las que se predecirían en base a sus índices de hidroxilo. Los polioles usuales a base de polióxido de propileno presentarán usualmente una funcionalidad en disminución a medida que se aumenta el índice de hidroxilo. Se cree que las mayores funcionalidades aquí observadas son debidas a la mayor concentración de óxido de etileno usada durante la preparación del poliol. El mantener una funcionalidad media mayor puede resultar deseable en algunas aplicaciones de uso final, para resistencia a la fatiga en flexión,

deformación plástica, relajación de tensiones, y flujo en frío.

Como es sabido, los polímero/polioles se pueden preparar polimerizando el monómero o monómeros vinílicos -
5 deseados, in situ en los polioles aquí descritos. Se puede usar cualquier monómero vinílico, y hay monómeros útiles -
descritos en diversas patentes anteriores, incluyendo las de los EE.UU. 3.304.273 y 3.383.351, de Stamberger. Sin em-
bargo, para la mayoría de las aplicaciones es deseable - -
10 usar acrilonitrilo, con o sin un comonómero o comonómeros. El sistema monómero concreto empleado dependerá de las ca-
racterísticas de producto deseadas en el elastómero resul-
tante. Si están implicados requisitos de alta temperatura, por ejemplo, ha resultado particularmente deseable utili-
15 zar un polímero/poliole enteramente de acrilonitrilo. En --
otras aplicaciones puede ser deseable usar sistemas de - -
acrilonitrilo/estireno en los que la proporción acriloni-
trilo/estireno puede variar entre aproximadamente 100/0 y
aproximadamente 0/100. El metacrilato de metilo, acetato -
20 de vinilo, acrilato de etilo y ácido acrílico son otros mo-
nómeros vinílicos útiles que se pueden emplear. En algunas
situaciones, puede ser incluso deseable emplear sistemas -
monómeros de acrilonitrilo/estireno/otro comonómero (p.ej.
metacrilato de metilo).

25 El contenido de polímero en los polímero/polio-
les variará entre límites amplios, dependiendo de los re-
quisitos de la aplicación de uso final. Así, se pueden con-
seguir propiedades satisfactorias usando tan poco como - -
aproximadamente 5% en peso, o así. Por otra parte, puede -
30 ser necesario utilizar contenidos de polímero lo más gran-

des que se puedan emplear para preparar productos esta- --
bles, en cuyo caso el contenido de polímero bien puede ser
de hasta 40% o incluso de hasta aproximadamente 60%. Para
la mayoría de las aplicaciones en elastómeros, cuando se --
5 emplea un sistema de polímero/poliol enteramente de acrílo
nitrilo, resultará útil un contenido de polímero de aproxi
madamente 10 a aproximadamente 25%. Cuando se emplean como
números, los contenidos de polímero serán general y desea-
blemente algo mayores.

10 También se debe apreciar que el polímero/poliol
se puede mezclar con cualquier poliol que se desee, para --
reducir el contenido de polímero hasta el nivel requerido
para la aplicación concreta. En realidad, generalmente se
preferirá mezclar cuando se necesiten cantidades relativa-
15 mente bajas de contenido de polímero (p.ej. aproximadamen
te 10% o menos), debido a la penalización económica impli
cada en la formación de polímero/poliol con tal conteni
do relativamente bajo de polímero inicialmente. Sin embar
go, se debe apreciar que el poliol usado para mezcla afec
20 tará a la compatibilidad; y por tanto será deseable elegir
el poliol teniendo esto en cuenta. Por esta razón, cuando
se necesita relativamente mucha compatibilidad, se prefie
re usar los poliols de poli(oxipropileno-oxietileno) aquí
descritos, cuando se desea mezclar.

25 Las técnicas para preparar polímero/poliol son
bien conocidas, y se puede emplear cualquier técnica cono
cida. Los polímero/poliol de la presente invención se --
producen preferiblemente utilizando el procedimiento ex --
puesto en la solicitud de patente pendiente de Priest an--
30 tes identificada. Según ese procedimiento, se mantiene en

toda la mezcla de reacción, durante el procedimiento, una proporción baja entre monómero y poliol. Esto se consigue empleando condiciones de procedimiento que proporcionen -- una rápida conversión de monómero a polímero. En la práctica se mantiene una proporción monómero a polímero baja, en el caso de operación semidiscontinua y continua, por control de la temperatura y condiciones de mezcla, y en el caso de la operación semidiscontinua también añadiendo lentamente los monómeros al poliol.

El intervalo de temperatura no es crítico, y puede variar de aproximadamente 100°C a aproximadamente 140°C o quizá más, siendo el intervalo preferido de 115°C a 125°C. Como se ha indicado aquí, el catalizador y la temperatura se deben elegir de manera que el catalizador tenga una velocidad de descomposición razonable respecto al tiempo de retención en el reactor, para un reactor de flujo continuo, o al tiempo de alimentación para un reactor semidiscontinuo.

Las condiciones de mezcla empleadas son las que se consiguen usando un reactor de remezcla (p.ej. un matraz agitado o autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen a la mezcla de reacción relativamente homogénea, y evitan así altas proporciones locales entre monómero y poliol, tales como las que hay en ciertos reactores tubulares (p.ej. en las primeras etapas de reactores "Marco", cuando se hacen funcionar tales reactores añadiendo todo el monómero a la primera etapa).

Por razones que no se entienden del todo, la preparación de polímero/polioles que tienen óxido de etileno tanto interiormente como en remate terminal es mucho más --

5 -fácil que la preparación de polímero/poliolcs usando polioles que tienen remates de óxido de etileno relativamente grandes. En realidad, cuando se emplean estos últimos tipos, puede haber a menudo un rápido ensuciamiento del recipiente de reacción.

10 Cualquiera de los extensores de cadena de bajo peso molecular conocidos se puede utilizar para formar los elastómeros de la presente invención. La presente invención es particularmente útil con extensores usuales de glicol, y se prefiere además usar 1,4-butanodiol o etilenglicol. Entre otros glicoles representativos, útiles como extensores de cadena, se incluyen los siguientes: 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,3-propanodiol y dietilenglicol. La invención es aplicable también a los extensores de cadena, de bajo peso molecular, usuales de alcanolamina, tales como, por ejemplo, N-(2-hidroxiethyl) piperazina y monoetanolamina. Aunque la presente invención es particularmente útil con extensores de cadena que no son compatibles en cantidades aceptables, se debe apreciar que la invención es igualmente aplicable al uso con extensores de cadena que ya sean satisfactoriamente compatibles, tal como, por ejemplo, los extensores de diamina.

25 La magnitud de compatibilidad para el extensor de cadena se toma como el punto en que resulta inicialmente detectable a la vista una turbidez, como se discutirá en más detalle en los ejemplos. La máxima compatibilidad se puede determinar con el polirol de base elegido; sin embargo, como se apreciará, la compatibilidad del extensor de cadena disminuye en proporción directa con el contenido de polímero en el polímero/poliol.

30

La cantidad de extensor de cadena empleado variará, desde luego, en amplio intervalo, dependiendo de los requisitos de propiedades físicas para el elastómero en la aplicación concreta de uso final. Según la presente invención, cuando se usan polímero/polioles como aquí se describe, unas cantidades de hasta un máximo de aproximadamente 50 por ciento en peso o más, basado en el peso del poliol, del butanodiol son compatibles con los polioles aquí usados, mientras que el etilenglicol se puede emplear de forma compatible en cantidades de hasta aproximadamente 18 por ciento en peso o más, de nuevo basado en el peso del poliol.

Según un aspecto de la presente invención, el extensor de cadena, en cantidades compatibles, se mezcla con el polímero/poliol para proporcionar un envase de resina que se puede almacenar durante períodos extensos de tiempo, sin separación de fases. Las ventajas de tal envase de resina son evidentes. Así, por ejemplo, un usuario final puede mantener ahora unas existencias del envase de resina deseado, necesario para producir un tipo concreto de producto elastómero, que se puede almacenar y utilizar luego sin mezcla u otras etapas previas al uso, p.ej. desde depósitos de almacenamiento a granel, por tuberías de transferencia, a la máquina de suministro de compuestos intermedios de uretano.

Además, aunque los polímero/polioles de la presente invención tendrán típicamente un efecto solubilizador suficiente para los extensores de cadena, se debe observar que se pueden utilizar cantidades en exceso del límite compatible, si se desea. La flexibilidad proporcionada de-

be ser evidente. Así, usando polioles usuales que tienen -
relativamente poco efecto solubilizador, se puede manipu-
lar hasta aproximadamente 100 por ciento en peso, o así, -
de extensor de cadena por encima del límite compatible. Ta
5 les cantidades excesivas (es decir, incompatibles) de ex-
tensor de cadena por encima del límite compatible de los -
extensores de cadena se pueden emplear también con los po-
límico/polioles de la presente invención. Sin embargo, en
vista de las significativas propiedades solubilizadoras de
10 los polímico/polioles de la presente invención, los proble-
mas de manipulación asociados con sistemas muy incompati-
bles se deben minimizar. Así, la cantidad de extensor de -
cadena que se puede añadir compatiblemente según la presen-
te invención será más que abundante para proporcionar la -
15 dureza requerida, y otras propiedades características para
los elastómeros resultantes, para la mayoría de las aplica-
ciones de uso final.

Como se ha señalado, generalmente será deseable
usar los polioles de la presente invención para formar po-
20 límico/polioles de manera que los elastómeros resultantes
tengan características de módulo reforzadas. Sin embargo,
cuando las aplicaciones no requieren las características -
de módulo que se pueden conseguir por uso de polímico/po-
lioles, se debe apreciar que los elastómeros se pueden for-
25 mar directamente a partir del propio poliol de base.

Según otro aspecto de la presente invención, se
ha hallado que los polioles de poli(oxipropileno-oxietile-
no) de alto contenido de óxido de etileno presentan la pro-
piedad de autoemulsificación cuando se añaden cantidades -
30 incompatibles de etilenglicol. Aunque la adición de canti-

dades incompatibles de etilenglicol forma una mezcla turbia, no habrá como resultado ninguna separación de fases - hasta que se añada aproximadamente 25 a 30 por ciento en peso, o así, en exceso respecto a la cantidad compatible.

5 Esto contrasta con el caso de que se añadan cantidades incompatibles a un poliol que sólo tenga un remate de óxido de etileno. Este mismo efecto no ha sido observado con butanodiol, pero quizá se puede ver cuando se usan otros extensores de cadena de bajo peso molecular.

10 También se debe apreciar que el extensor de cadena se puede añadir en cualquier momento de la secuencia de preparación del elastómero. Descablemente, por ejemplo, el extensor de cadena se puede añadir directamente al polímero/poliol, típicamente antes del uso, en vista de su superior estabilidad al almacenamiento. Alternativamente, se puede emplear mezclado en línea.

15 Los elastómeros de poliuretano de la presente invención se pueden producir haciendo reaccionar: (a) un poliol o composición de polímero/poliol de la presente invención, (b) el extensor de cadena de bajo peso molecular deseado, (c) un poliisocianato orgánico, y (d) un catalizador para la reacción de (a) y (b) con (c), para producir el poliuretano.

20 Los poliisocianatos orgánicos que son útiles para producir poliuretanos según la presente invención son compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato. Tales compuestos son bien conocidos en la técnica de producción de poliuretanos. Entre los poliisocianatos orgánicos adecuados se incluyen los diisocianatos de hidrocarburo (p.ej. los alcohilén diisocianatos y arilén diiso-

25

30

5 cianatos), así como triisocianatos conocidos. Como ejem-
plos de poliisocianatos adecuados se pueden mencionar el
1,2-diisocianatoetano, 1,3-diisocianatopropano, 1,2-diiso-
cianatopropano, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianato-
10 pentano, 1,6-diisocianatohexano, éter bis(3-isocianatopro-
pílico), sulfuro de bis(3-isocianatopropilo), 1,7-diisocia-
natoheptano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 1,6-dii-
socianato-3-metoxihexano, 1,8-diisocianatooctano, 1,5-dii-
socianato-2,2,4-trimetilpentano, 1,9-diisocianatononano, -
15 éter 1,10-diisocianatopropílico de 1,4-butilenglicol, -
1,11-diisocianatoundecano, 1,12-diisocianatododecano, sul-
furo de bis(isocianatohexilo), 1,4-diisocianatobenceno, --
2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 2,4-di-
isocianato-1-clorobenceno, 2,4-diisocianato-1-nitrobence-
20 no, y 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, y mezclas de ellos.
Entre aún otros ejemplos útiles se incluyen el 4,4'-dife-
nilmetanodiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, isoforona
diisocianato y 1,4-xilendiisocianato. Aún otros ejemplos -
útiles adicionales son los isocianatos tipo MDI líquidos -
25 modificados, descritos en la patente de los EE.UU. - - -
3.384.653, y diversos cuasiprepolímeros, según se describe
en las siguientes patentes de los EE.UU.: 3.394.164, - - -
3.644.457, 3.457.200 y 3.883.571.

25 Entre los catalizadores que son útiles para pro-
ducir poliuretanos según la presente invención se inclu- -
yen: (a) aminas terciarias tales como éter bis(dimetilami-
noétilico), trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina,
N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanol
amina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, trietanol-
30 amina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, óxido de piridina y

similares; (b) fosfinas terciarias tales como trialcoholil--
fosfinas, dialcoholilbencilfosfinas, y similares; (c) bases
fuertes tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de me
tal alcalino y alcalinotérreo; (d) sales metálicas ácidas
5 de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro es-
tánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitra-
to y cloruro de bismuto, y similares; (e) quelatos de di--
versos metales, tales como aquellos que se pueden obtener
de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona,
10 acetoacetato de etilo, salicilaldehído, ciclopentanona-2-
-carboxilato, acetilacetona-imina, bis-acetilacetonaalcohi-
len-diiminas, salicilaldehídoimina, y similares, con diver-
sos metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As,
Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, o iones tales como MoO_2^{++} , --
15 UO_2^{++} y similares; (f) alcoholatos y fenolatos de diversos
metales, tales como $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ y si-
milares, donde R es alcoholilo o arilo, y los productos de -
reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dice-
20 tonas, y 2-(N,N-dialcoholilamino)-alcanoles, tales como los
bien conocidos quelatos de titanio obtenidos por dichos mé-
todos u otros equivalentes; (g) sales de ácidos orgánicos
con una variedad de metales, tales como los metales alcali-
nos, metales alcalinotérreos, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni y Cu,
25 incluyendo, por ejemplo, acetato sódico, laurato potásico,
hexanoato cálcico, acetato estannoso, octoato estannoso, -
oleato estannoso, octoato de plomo, secantes metálicos ta-
les como naftenato de manganeso y cobalto, y similares; --
(h) derivados organometálicos de estaño tetravalente, As,
Sb y Bi trivalentes y pentavalentes, y carbonilos metáli-
30 cos de hierro y cobalto.

Entre los compuestos de organoestaño que merecen particular mención están las sales de dialcohilestaño de ácidos carboxílicos, p.ej. 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 similares. También se pueden utilizar mercaptidas de dialcohilestaño. Análogamente, se puede usar un hidróxido de trialcohilestaño, óxido de dialcohilestaño, dialcóxido de dialcohilestaño o dicloruro de dialcohilestaño. Ejemplos de estos compuestos incluyen el hidróxido de trimetilestaño, 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 similares.

Se puede usar cualquier amina terciaria como catalizador primario para acelerar la reacción hidrógeno - reactivo/isocianato, o como catalizador secundario en combinación con uno o más de los catalizadores metálicos antes indicados. Los catalizadores metálicos, o combinaciones de catalizadores metálicos, se pueden emplear también como agentes aceleradores, sin uso de aminas. Los catalizadores se emplean en cantidades pequeñas, por ejemplo de aproximadamente 0,001 por ciento a aproximadamente 5 por ciento, basado en el peso de la mezcla de reacción.

Si se desea, se pueden emplear otros ingredientes adicionales en cantidades secundarias, en la producción de los elastómeros de poliuretano según el procedimiento -

de la presente invención. Son ilustrativos de tales aditivos que se pueden emplear: cargas; colorantes; pigmentos; agentes antioxidantes; tensioactivos de silicona; y similares. En realidad, según aún otro aspecto de la presente invención, el uso de elastómeros con carga se puede emplear para producir elastómeros extremadamente duros. Así, por ejemplo, cuando una aplicación concreta de uso final requiere una dureza Shore D relativamente alta, en vez de utilizar cantidades excesivas de extensor de cadena se podrían incluir en la formulación cantidades adecuadas de cualquier material de carga usual que refuerce el módulo, para producir un elastómero con esa dureza.

Además, algunas aplicaciones requieren un elastómero soplado más que macizo. Así, algunas aplicaciones podrían hallar deseable una densidad de 320 g/litro, o incluso menos. En tales casos, los elastómeros soplados se pueden producir por técnicas usuales. Esto se puede conseguir así empleando una pequeña cantidad de un agente de soplado de poliuretano, tal como agua, en la mezcla de reacción, o por uso de agentes de soplado que se vaporizan por el efecto exotérmico de la reacción, o por una combinación de los dos métodos. Entre los agentes de soplado de poliuretano ilustrativos se incluyen los hidrocarburos halogenados tales como tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorometano, diclorometano, triclorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluorometano, hexafluorociclobutano, octafluorociclobutano, y similares. En otra clase de agentes de soplado se incluyen compuestos térmicamente inestables que liberan gases por calentamiento, tal como N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosoterefta

lamada y similares. La cantidad de agente de soplado empleada variará con factores tales como la densidad requerida en el producto soplado.

5 Si se emplea un tensioactivo, típicamente será satisfactoria una cantidad secundaria, comprendida hasta aproximadamente 5 partes en peso por 100 partes en peso del reaccionante polímero/poliol. Se puede desear el uso de un tensioactivo, por ejemplo, para reforzar el desarrollo de un tamaño de celda más uniforme. Se puede utilizar
10 una organosilicona o un tensioactivo orgánico exento de silicona.

A los elastómeros de la presente invención se les puede dar la forma del producto final deseado por cualquiera de las técnicas conocidas. Como ejemplo ilustrativo,
15 vo, cuando se forman cuadros de instrumentos para automóviles, se prefiere preparar los elastómeros usando la técnica conocida como moldeo por inyección con reacción, o moldeo con reacción líquido. Esta técnica está descrita en Rubber Age, volumen 7, página 46, 1975. En realidad, cuando se usan los polímero/poliol de la presente invención
20 en tal técnica, se ha hallado que se pueden conseguir adecuadamente tiempos de desmoldeo tan bajos como 15 segundos por pieza. Esto contrasta con los 60 segundos, o así, de tiempo de desmoldeo típicamente requeridos en las presentes aplicaciones comerciales.
25

Además, se ha hallado que los elastómeros de la presente invención poseen estabilidad a la hidrólisis, lo que es sorprendente en vista del alto contenido de óxido de etileno. Así, un elastómero formado usando un poliol
30 que tiene un remate de 15% de óxido de etileno y aproxima-

5 -damente 35% de óxido de etileno interior, presenta una es-
tabilidad a la hidrólisis que no es significativamente me-
nor que la poseída por un elastómero formado con un poliol
que sólo tenga un remate de 15% de óxido de etileno. Las -
razones de esta sorprendente estabilidad no se entienden -
del todo.

Los siguiente ejemplos son ilustrativos, pero no
como limitación de la presente invención.

10 Tal como se usan en los ejemplos que aparecen a
continuación, los siguientes símbolos, términos y abrevia-
turas tienen los significados indicados:

"O.E." quiere decir óxido de etileno.

"Calc." quiere decir calculado.

"Azo" quiere decir 2,2'-azobisisobutironitrilo.

15 "p" quiere decir peso.

"g/h" quiere decir gramos/hora.

"POTE" quiere decir per-2-etilhexoato de t-buti-
lo.

"TMSN" quiere decir tetrametilsuccinonitrilo.

20 "kg/cm²" quiere decir kilogramos por centímetro
cuadrado.

25 El máximo contenido de polímero (o máximo conte-
nido de monómero en la alimentación) para cualquier propor-
ción dada de poliol y acrilonitrilo a estireno u otro como
número es aquel contenido de polímero o contenido de monó-
mero por encima del cual el producto resultante no pasará
esencial y completamente (más del 99% en peso) a través de
un tamiz de 30 micras de abertura bajo condiciones normali-
zadas. Entre esas condiciones normalizadas se incluye di-
30 luir la muestra (470 gramos) de polímero/poliol con isopro

panol anhidro (940 gramos), para eliminar cualquier limitación impuesta por la viscosidad, y usar una cantidad fija de material en relación a un área fija de sección recta de tamiz ($15,5 \text{ cm}^2$), de manera que se pasan aproximadamente 200 gramos de producto a través de un tamiz de 30 micras de abertura por $6,45 \text{ cm}^2$ de tamiz. Generalmente siempre quedará trazas de material sólido sobre el tamiz tras un ensayo, pero esos sólidos ascienden a menos de unos pocos cientos de partes por millón, y en general considerablemente menos de 100 ppm tras ser lavado con isopropanol hasta estar exento de poliol, y ser secado. El tamiz de 30 micras se hace con un tejido de sarga holandesa. El tamiz realmente usado tenía una abertura nominal de 30 micras, y está descrito en el Boletín 46267-R de la Ronningen-Petter Company, de Kalamazoo, Michigan. La diferencia entre los pesos final e inicial del tamiz corresponde a la cantidad de polímero que no atravesó los tamices. El tamiz de 105 micras tiene malla cuadrada, con abertura media de malla de 105 micras, y es un tamiz de malla 150 cuadrada "normalizado Tyler".

La composición de polímero/poliol se centrifuga durante aproximadamente 24 horas a aproximadamente 3.000 revoluciones por minuto y fuerza "g" centrífuga radial 1470. Luego se invierte el tubo de la centrífuga y se deja escurrir durante 4 horas. La torta que no fluye, que permanece en el fondo del tubo, se registra como tanto por ciento en peso del peso inicial de la composición ensayada.

Dureza Shore

ASTM D-2240

Módulo al 100%, resistencia a la tracción y alargamiento

ASTM D-412

Desgarramiento "C" en troquel

ASTM D-624

Módulo de flexión

5

ASTM D-790

Deformación plástica

Cantidad que se inclina una muestra de 25,4 mm - de anchura con un voladizo de 102 mm, cuando se calienta - en un horno durante 60 minutos a 121°C.

10

EJEMPLOS 1-18.

Estos ejemplos ilustran el efecto del contenido de óxido de etileno y la distribución en el poliol, sobre la compatibilidad de los extensores de cadena.

15

Las composiciones de los polioles usados fueron como sigue:

20

Ejemplo 1 - Un polioxipropilentriol con índice de hidroxilo 28, iniciado con glicerina, con un índice de 0,07 mg KOH/g y un contenido de agua de -- 0,07%.

25

Ejemplo 2 - Un polioxipropilen/polioxietilentriol con índice de hidroxilo 27, iniciado con glicerina, en el que el óxido de etileno estaba incorporado como remate de 15 por ciento en peso. Este poliol tenía un índice de ácido de 0,05 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,07%.

30

Ejemplo 3 - Un polioxipropilen/polioxietilentriol con índice de hidroxilo 27,7, iniciado con glicerina, en el que se incorporó 25 por ciento en peso -

de óxido de etileno como alimentación mixta, -
 en el esqueleto del poliol, y 15 por ciento en
 peso adicional fue añadido como remate. El po-
 liol tenía un índice de ácido de 0,008 mg - -
 KOH/g y un contenido de agua de 0,036%.

5

Ejemplo 4 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índi
 ce de hidroxilo 28,2, iniciado con glicerina,
 en el que se incorporó 35 por ciento en peso -
 de óxido de etileno como alimentación mixta, -
 en el esqueleto del poliol, y se añadió 15 por
 ciento en peso adicional como remate. El po- -
 liol tenía un índice de ácido de 0,006 mg - -
 KOH/g y un contenido de agua de 0,002%.

10
0

Ejemplo 5 - Un polioxipropilentríol con índice de hidroxí-
 lo 34, iniciado con glicerina, con un índice -
 de ácido de 0,1 mg KOH/g y un contenido de - -
 agua de 0,07%.

15

Ejemplo 6 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índi
 ce de hidroxilo 34, iniciado con glicerina, en
 el que el óxido de etileno estaba incorporado
 como remate de 15 por ciento en peso. El poliol
 tenía un índice de ácido de 0,02 mg KOH/g y un
 contenido de agua de 0,07%.

20

Ejemplo 7 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índi
 ce de hidroxilo 33,4, iniciado con glicerina,
 en el que el óxido de etileno estaba incorpora
 do como remate de 20 por ciento en peso. El po
 liol tenía un índice de ácido de 0,006 mg - -
 KOH/g y un contenido de agua de 0,013%.

25

Ejemplo 8 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índi

30

ce de hidroxilo 34,0, iniciado con glicerina, en el que el óxido de etileno estaba incorporado como remate de 30 por ciento en peso. El poliol tenía un índice de ácido de 0,006 mg -- KOH/g y un contenido de agua de 0,055%.

5

Ejemplo 9 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índice de hidroxilo 34,9, iniciado con glicerina, en el que el óxido de etileno estaba incorporado como remate de 35 por ciento en peso. El poliol tenía un índice de ácido de 0,005 mg -- KOH/g y un contenido de agua de 0,027%.

10

Ejemplo 10 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índice de hidroxilo 34, iniciado con glicerina, en el que se incorporó 35 por ciento en peso de óxido de etileno como alimentación mixta en el esqueleto del poliol.

15

Ejemplo 11 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índice de hidroxilo 28,8, iniciado con glicerina, en el que se incorporó 15 por ciento en peso de O.E. como un bloque interior, y 35 por ciento en peso de O.E. se incorporó como alimentación mixta con óxido de propileno. El poliol tenía un índice de ácido de 0,007 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,017 por ciento.

20

Ejemplo 12 - Un polioxipropilen/polioxietilentríol con índice de hidroxilo 19,9, iniciado con glicerina, en el que se incorporó 35 por ciento en peso de óxido de etileno como alimentación mixta en el esqueleto del poliol, y se añadió 15 por ciento en peso adicional de óxido de etileno --

25

30

como remate. El poliol tenía un índice de ácido de 0,007 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,11 por ciento.

5 Ejemplo 13 - Un polioxipropilendiol con índice de hidroxilo 56, iniciado con propilenglicol, con un índice de ácido de 0,1 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,1%.

10 Ejemplo 14 - Un polioxipropilen/polioxietilendiol con índice de hidroxilo 57, iniciado con propilenglicol, en el que el óxido de etileno se añadió como remate de 30 por ciento en peso. El poliol tenía un índice de ácido de 0,005 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,011%.

15 Ejemplo 15 - Un polioxipropilen/polioxietilendiol con índice de hidroxilo 40, iniciado con propilenglicol, en el que el óxido de etileno se añadió como remate de 15 por ciento en peso. El poliol tenía un índice de ácido de 0,02 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,07%.

20 Ejemplo 16 - Un polioxipropilen/polioxietilendiol con índice de hidroxilo 38, iniciado con propilenglicol, en el que se añadió 50 por ciento en peso de óxido de etileno como alimentación mixta.

25 Ejemplo 17 - Un polioxipropilen/polioxietilendiol con índice de hidroxilo 27,8, iniciado con propilenglicol, en el que se añadió 20 por ciento en peso de óxido de etileno como remate. El poliol tenía un índice de ácido de 0,007 mg KOH/g y un contenido de agua de 0,017%.

30

5 -Ejemplo 18 - Un polioxipropilen/polioxietilendiol con índice de hidroxilo 28,1, iniciado con propilenglicol, en el que se añadió 30 por ciento en peso de óxido de etileno como remate. El poliol tenía un índice de ácido de 0,005 mg - - KOH/g y un contenido de agua de 0,017%.

10 La compatibilidad de butanodiol y etilenglicol - en los polioles se determinó midiendo la cantidad de cada extensor que se podía incorporar en el poliol antes de que se desarrollase turbidez. Se pusieron en un pequeño recipiente cincuenta gramos de poliol a temperatura ambiente. Se añadió un gramo de extensor, y el recipiente se volteó suavemente para mezclar los componentes. Tras mezclar, se observó la mezcla para determinar la formación de turbidez. Si no había turbidez evidente visualmente, se repitió el procedimiento hasta que la turbidez fue visualmente evidente. Se tomó este punto como límite de solubilidad del - extensor en el poliol. Los resultados se exponen en la Ta-
20 bla I:

25

30

TABLA I

	<u>Ejemplo nº</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>	
		<u>Butanodiol</u>	<u>Etilén-glicol</u>
5	<u>Trioles</u>		
	1 Sin OE	3,5	1,5
	2 Remate 15% OE	10	6,0
	3 Remate 15% OE + alimenta- ción mixta 25% OE	17,2	10,6
10	4 Remate 15% OE + alimenta- ción mixta 35% OE	22,5	13,8
	5 Sin OE	3,5	1,5
	6 Remate 15% OE	10,0	6,0
	7 Remate 20% OE	12,6	7,7
15	8 Remate 30% OE	15,9	11,1
	9 Remate 35% OE	28	24
	10 Alimentación mixta 35% OE	19,3	10,7
	11 Bloque interior 15% OE + alimentación mixta 35% OE	19,3	11,5
20	12 Remate 15% OE + alimenta- ción mixta 35% OE	9,0	6,0
	<u>Dióles</u>		
	13 Sin OE	6,0	3,0
25	14 Remate 30% OE	>50	18,7
	15 Remate 15% OE	12,5	5,7
	16 Alimentación mixta 50% OE	>50	16,5
	17 Remate 20% OE	11,9	7,3
30	18 Remate 30% OE	22,4	19,3

5 Como se puede ver, la tendencia proporciona una compatibilidad aumentada con contenidos de óxido de etileno en aumento. La comparación de los Ejemplos 9 y 10 muestra que la presencia de óxido de etileno como remate comunica una compatibilidad algo perfeccionada en relación al óxido de etileno interior.

EJEMPLOS 19-28

10 Estos ejemplos ilustran la preparación de polímero de acrilonitrilo/polioles usando ciertos de los polioles descritos en los Ejemplos 1-18.

Los resultados se exponen en la Tabla II:

15

20

25

30

T A B L A I I

ejemplo nº	19	20	21	22
Índice de base del Ejemplo	14	14	9	9
Índice de hidroxilo, mg KOH/g	57,05	57,05	34,9	32,64
Contenido total de oxietileno, % en peso	30,1	30,1	35,4	34,5
Cantidad buscada de primera adición de OE, % en peso	0	0	0	0
Tipo de la primera adición de OE	---	---	---	---
Cantidad buscada de adición final de OE, % en peso	30	30	35	35
Tipo de la adición final de OE	Rematado	Rematado	Rematado	Rematado
Contenido de hidroxilo primario, % en moles	69	69	83,0	---
Funcionalidad, por técnica de comparación de gel	(Diol)	(Diol)	---	---
Peso molecular número medio aparente, calc. de catalizador	1967	1967	4754	5156
Concentración de catalizador, tal cual, % en peso en la alimentación total	0,40	1,00	0,40	0,40
Concentración de monómero + AZO en la alimentación, % en peso	21,17	21,26	24,36	24,23
Cantidad de alimentación de poliol + POTE, g/h	2193	2195	2074	2076
Cantidad de alimentación de monómero + AZO, g/h	589	592	668	664
Cantidad de materiales, g/h	2770	2779	2736	2756
Temperatura de reacción, °C	99,6	99,7	99,8	100,6
Acrilonitrilo residual, % en peso	125	130	125	125
TMSN, % en peso	4,67	5,25	4,07	3,79
Conversión, acrilonitrilo, %	0,16	---	0,19	0,17
Propiedades del producto sometido a separación	77,7	75,4	---	84,0
Índice de hidroxilo, calc., mg KOH/g	47,36	47,51	---	---
Residuos orgánicos, mg KOH/g	46,59	46,65	---	25,84
Agua, % en peso	0,04	0,04	---	0,03
Poliacrilonitrilo total por calc., % en peso	16,99	16,73	---	20,82
Viscosidad a 25°C, Hoeppler, cps	2164	2816	---	---
Brookfield, cps	2040	2700	---	---
Acrilonitrilo residual tras separación, % en peso	0,01	0,01	Reactor obturado 1,0 hora tras puesta en marcha	0,12
Impedimento a la filtración, tamiz de 105 micras, % que atraviesa	100	100	Reactor obturado 1,5 horas tras puesta en marcha	---
sólidos sobre el tamiz, ppm	14	4	---	---
tamiz de 30 micras, tiempo, seg	193	194	---	---
% que atraviesa	100	100	---	---
sólidos sobre el tamiz, ppm	14	6	---	---
Sólidos susceptibles de centrifugación, % en peso	34,6	18,4	---	33,0
Índice de ácido, mg KOH/g	0,05	0,12	---	---

A B L A I I

	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
0	9	9	6	3	4	11	12	2
,05	34,9	32,64	35,3	27,65	27,19	28,76	19,92	26,5
,1	35,4	34,5	14	36,6	45,4	43,0	46,5	14,4
	0	0	0	25	35	15	35	0
				Alimenta- ción mix- ta	Alimenta- ción mix- ta	Bloque in- terior	Alimenta- ción mix- ta	
Estado	35	35	0	15	15	35	15	15
	Rematado	Rematado	Rematado	Rematado	Rematado	Alimenta- ción mix- ta	Rematado	Rematado
	83,0	--	72	82,0	73,0	5,0	85,0	76
1)	--	--	≈ 2,6	2,72	2,60	--	2,53	2,1
57	4754	5156	4768	6087	6190	5852	8449	6350
18	AZC							
1,00	0,40	0,40	0,41	0,41	0,40	0,40	0,40	--
1,26	24,36	24,23	23,4	20,32	20,04	19,03	12,03	--
195	2074	2076	2120	2225	2231	2259	2441	--
592	668	664	646	568	559	531	334	--
779	2736	2756	2760	2781	2762	2772	2759	--
3,7	99,8	100,6	99,7	99,6	99,0	99,4	99,4	--
3)	125	125	125	125	125	120	125	--
5,25	4,07	3,79	2,16	3,37	3,78	3,18	2,93	--
--	0,19	0,17	0,13	0,19	0,15	0,15	0,14	--
5,4	--	84,0	90,6	83,2	80,9	83,0	75,0	--
7,51			27,8	23,24	22,83	24,16	18,13	--
5,65	Reactor obturado 1,0	25,84	--	22,93	22,70	24,16	18,57	23,86
0,04	hora tras puesta en	0,03	--	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02
5,73	marcha	20,82	21,3	17,14	16,52	15,98	8,98	16,74
816		--	3240	3395	4166	3565	4654	3328
700		--	--	3250	4100	--	4260	3280
0,01		0,12	0,02	0,04	0,02	0,09	nada	0,03
0			100	100	100	100	100	100
4			214	33	49	44	46	21
4			>1200	343	312	356	437	435
0			59	100	100	100	100	100
6			40	33	50	30	97	85
8,4		33,0	4,30	1,64	2,01	1,71	1,41	1,75
0,12		--	--	--	--	--	--	--

El fracaso de los intentos de formar un polímero/poliol con el polioliol del Ejemplo 9 (véanse Ejemplos 21 y 22), que tenía un remate de 35% de óxido de etileno, demuestra la restricción sobre la magnitud del remate de óxido de etileno que se puede tolerar. Además, como se ve por los Ejemplos 19 y 20, los intentos de formar polímero/polioliol con un diol que tiene un remate de 30% de óxido de etileno forman productos con propiedades que están en el límite.

EJEMPLOS 29-31

Estos ejemplos muestran el efecto de la inmersión en agua sobre las propiedades de los elastómeros de poliuretano de la presente invención, en comparación con elastómeros preparados con polioliol usuales.

Las formulaciones se exponen en la Tabla III:

TABLA III

Composición	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31
Polímero/poliol (1)	88	88	88
Etilen-glicol extensor	12	12	12
Trietilendiamina (2)	0,05	0,075	0,05
Dilaurato de dibutilestaño	0,4	—	0,02
MDI líquido, índice de NCO	102	102	104

(1) El polímero/poliol usado en el Ejemplo 29 comprende un 16% en peso de poliacrilonitrilo polimerizado in situ en un polioliol que tiene un remate de 15% de óxido de etileno, y los Ejemplos 30 y 31 comprenden 15,5% en peso de poliacrilonitrilo polimerizado in situ en un polioliol que contiene un total de 50% en peso de óxido de etileno, estando 35% en el esqueleto de polioliol mediante alimentación mixta, y 15% como remate.

(2) 33% en peso en un vehículo líquido.

Cada una de estas formulaciones se trató a pla--
cas de elastómero, usando la máquina grande descrita en el
artículo de Rubber Age antes identificado. Las placas así
formadas se sumergieron en agua desionizada a 74°C, duran-
te una semana. Las propiedades físicas se midieron antes -
de la inmersión, inmediatamente después de retirar del - -
agua, y tras un equilibrado de una semana a humedad relati
va del 50%. Los resultados se muestran en la Tabla IV:

5

10

15

20

25

30

T A B L A I V

Ejemplo 29

Ejemplo 30

Ejemplo 31

Propiedades físicas	Ejemplo 29			Ejemplo 30			Ejemplo 31							
	Control	Húmedo	% cambio	Equil. 1 semana	% cambio	Húmedo	% cambio	Equil. 1 semana	% cambio	Equil. 1 semana				
Shore D	58	52	-10,3	58	0,00	50	-5,6	55	+3,8	52	46	-11,5	54	+3,8
lo al 100%, kg/cm ²	178	139	-22,1	177	0,00	104	-28,5	136	-6,4	133	92	-31,2	124	-6,8
t. a la tracción, kg/cm ²	268	196	-26,7	250	-6,8	215	-20,1	271	0,00	239	185	-22,4	246	+3,5
ramiento, %	273	227	-16,8	237	-13,2	307	+12,5	312	+14,3	253	307	+21,3	308	+21,7
ramiento "C" en troquel, cm lineal	541	428	-20,7	476	-11,7	481	-25,0	626	-2,3	542	412	-24,0	541	0,00
o de flexión, kg/cm ²	3,7M	3,1M	-16,2	3,9M	+3,4	3,8M	-18,2	4,2M	+10,2	3,6M	3,1	-13,6	3,9M	+4,0
o	1,9	1,2	-37,6	1,8	-3,4	0,6	-47,3	1,1	-8,9	1,1	0,6	-49,3	1,0	-15,0
o	0,9	0,8	-16,4	1,0	+1,5	0,5	-23,5	0,6	-8,9	0,6	0,4	-29,7	0,5	-14,3
ación plástica a 121°C)	0,35	-	-	0,30	-	0,4	-	0,35	-	0,5	-	-	0,40	-

T A B L A I V

Ejemplo 29

Ejemp

Propiedades físicas	Control	Húmedo	% cambio	Equil. 1 semana	% cambio	Control	Húmedo	% cam
za Shore D	58	52	-10,3	58	0,00	53	50	- 5,
lo al 100%, kg/cm ²	178	139	-22,1	177	0,00	146	104	-28,
st. a la tracción, kg/cm ²	268	196	-26,7	250	- 6,8	270	215	-20,
gamiento, %	273	227	-16,8	237	-13,2	273	307	+12,
arramiento "C" en troquel, . cm lineal	541	428	-20,7	476	-11,7	641	481	-25,0
lo de flexión, kg/cm ²								
°C	3,7M	3,1M	-16,2	3,9M	+ 3,4	3,8M	3,1M	-18,0
°C	1,9	1,2	-37,6	1,8	- 3,4	1,2	0,6	-47,0
°C	0,9	0,8	-16,4	1,0	+ 1,5	0,5	0,5	-23,0
mación plástica (a 121°C)	0,35	-	-	0,30	-	0,4	-	-

T A B L A I V

Ejemplo 30

Ejemplo 31

io	Control	Húmedo	% cambio	Equil. 1 semana	% cambio	Control	Húmedo	% cambio	Equil. 1 semana	% cambio
	53	50	- 5,6	55	+ 3,8	52	46	-11,5	54	+ 3,8
	146	104	-28,5	136	- 6,4	133	92	-31,2	124	- 6,8
	270	215	-20,1	271	0,00	239	185	-22,4	246	+ 3,5
	273	307	+12,5	312	+14,3	253	307	+21,3	308	+21,7
	641	481	-25,0	626	- 2,3	542	412	-24,0	541	0,00
	3,8M	3,1M	-18,2	4,2M	+10,2	3,6M	3,1	-13,6	3,9M	+ 4,0
	1,2	0,6	-47,3	1,1	- 8,9	1,1	0,6	-49,3	1,0	-15,0
	0,5	0,5	-23,5	0,6	- 8,9	0,6	0,4	-29,7	0,5	-14,3
	0,4	-	-	0,35	-	0,5	-	-	0,40	-

Como se puede ver, la inclusión de 35% de óxido de etileno interior en el polioliol tiene poco efecto adverso sobre la estabilidad a la hidrólisis de los elastómeros, en comparación con el elastómero que sólo tiene un remate de 15% de óxido de etileno.

EJEMPLO 32

Este ejemplo ilustra la estabilidad a la hidrólisis de un elastómero de la presente invención cuando se pone en una cámara de ensayo ambiental, diseñada para simular condiciones ambiente típicas. El tiempo de ensayo empleado fue 456 horas.

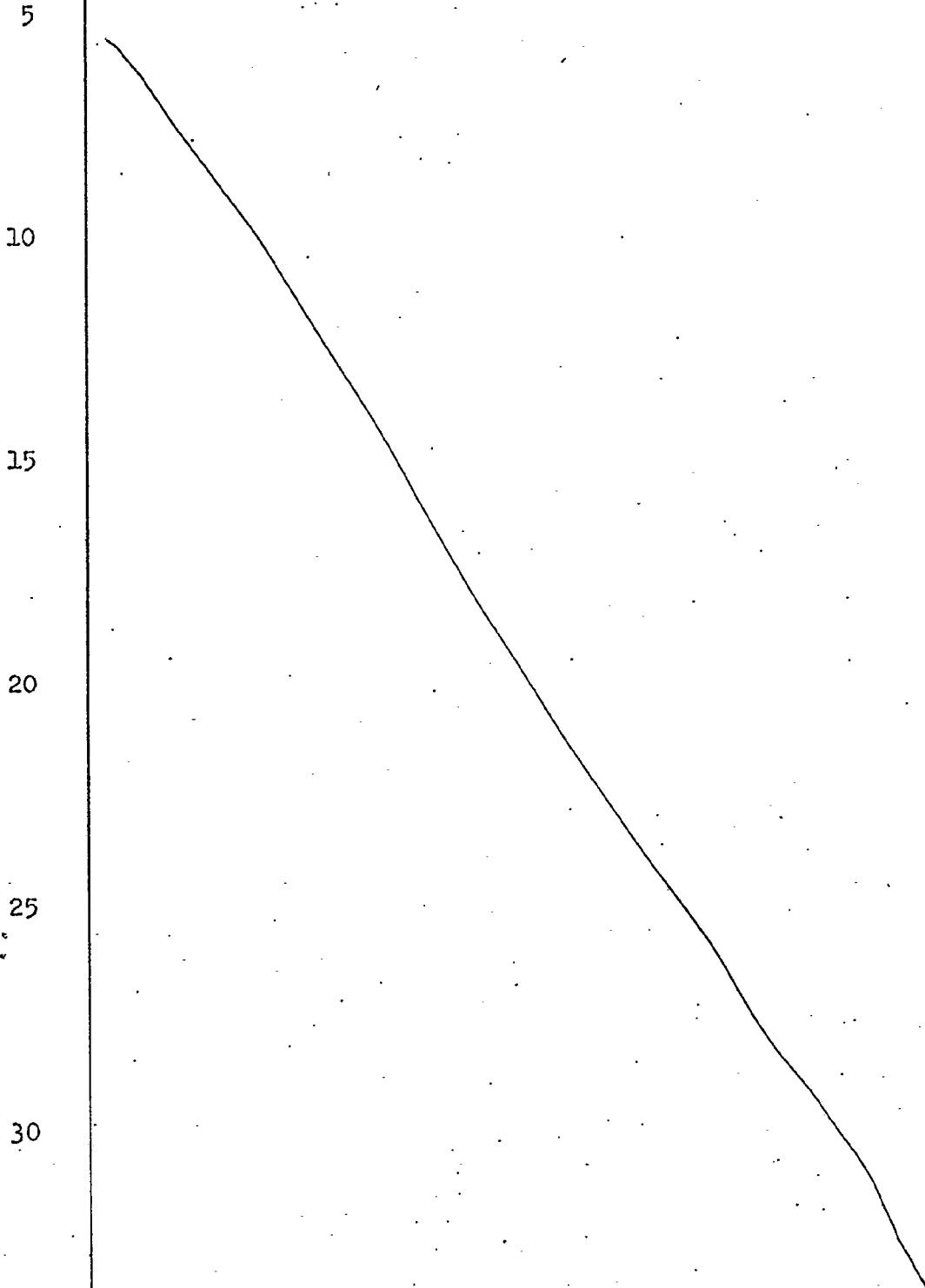
El elastómero usado se describe en el Ejemplo 30. Los resultados, en comparación con un control (que sólo tiene un remate de 15% de óxido de etileno) se exponen en la Tabla V, habiéndose preparado el Ejemplo 30 y las placas de control como se describe en los Ejemplos 29-31.

TABLA V*

Propiedades físicas	Elastómero Ejemplo 32				
	Control	Equilibrado 24 h		Equilibrado 1 semana	
		Valor	% cambio	Valor	% cambio
Dureza, Shore D	53	56	+ 5,6	56	+ 5,6
Módulo al 100%, kg/cm ²	146	150	+ 3,2	149	+ 2,2
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	270	284	+ 5,2	279	+ 3,2
Alargamiento, %	273	277	+ 1,5	277	+ 1,5
Desgarramiento "C" en troquel, kg. cm lineal	641	690	+ 7,5	738	+15,1

*La cámara de ensayo ambiental es un ensayador de intemperie acelerado, manufacturado por Q-Panel Company, Cleveland, Ohio. Los elastómeros se expusieron a un ciclo constante de 8 h de luz a 49°C, seguido por una condensación de 4 h a 38°C.

El alto contenido de óxido de etileno del elastómero del Ejemplo 30, como se puede ver, no redujo significativamente la estabilidad a la hidrólisis, respecto a la de la placa de control.



1

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 VEINTIEN años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

1ª.- Un procedimiento para producir una composición líquida de polímero/poliol, que comprende polimerizar desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 5% en peso de un monómero etilénicamente insaturado en desde aproximadamente 40 a 95% en peso de un poliol de poli(oxipropileno-oxietileno) que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 20 a 60, un remate de oxietileno de aproximadamente 10 a 30% en peso y un contenido de oxietileno interior de aproximadamente 5 a 60% en peso, a fin de producir un polímero en forma de partículas que se dispersan de manera estable en el poliol, llevándose a cabo dicha polimerización en presencia de un catalizador.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el monómero es al menos un miembro, elegido del grupo que consta de acrilonitrilo, estireno y metacrilato de metilo.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el monómero es acrilonitrilo.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, donde el polímero está presente en cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso.

30

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el remate de oxietileno del poliol es al menos 15 por ciento en peso.

1
6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el contenido de oxietileno interior del polirol es de aproximadamente 30 a 35 por ciento en peso.

5
7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el contenido de oxietileno interior del polirol está situado al azar.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el polirol es un diol.

10
9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el polirol es un triol.

10ª.- Un procedimiento para producir una composición líquida de polímero/polirol.

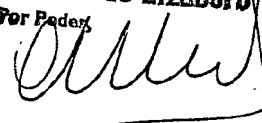
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15
Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23. NOV. 1977

P.A.

20
Alberto de Elizaburu
Por Pades



25

30

CR. 19117

