

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO
21	464.700
22	FECHA DE PRESENTACION
	2-12-77

10 A 1

- 5 OCT. 1978
PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 54 746.6		3 de Diciembre de 1976		República Federal Alemana
	P 27 14 291.2		31 de Marzo de 1977		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08J, C08K, C08L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUSPENSIONES ESTABLES DE MATERIALES DE CARGA INORGANICOS EN COMPUESTOS POLIHIDROXILICOS

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Wulf von Bonin

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Gomez-Acebo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de suspensiones estables de materiales de carga inorgánicos en compuestos polihidroxílicos adecuados para la fabricación de poliuretanos, a las suspensiones obtenibles según el procedimiento, así como a su empleo para la obtención de poliuretanos.

La combinación de materias primas orgánicas e inorgánicas a un material combinado ya es usual desde hace tiempo, por ejemplo, para el relleno de caucho ó termoplásticos con materiales de carga inorgánicos, para la pigmentación de lacas con pigmentos inorgánicos ó en la fabricación de masas para prensado.

Contrario a los cauchos, termoplásticos ó masas de prensado arriba mencionadas que sencialmente representan materias sólidas y en los cuales los materiales de carga una vez incorporados mantienen practicamente invariado su grado de distribución se trata en los polioles usuales en la química de los poliuretanos de materiales líquidos que solo después de reaccionar con los poliisocianatos se transforman en cuerpos sólidos ó cauchos.

Los materiales de carga inorgánicos muestran por lo general pesos específicos superiores a 2, mientras los pesos específicos de los polioles en la mayoría de los casos se encuentran en la zona alrededor de 1. Existe por lo tanto entre ambos componentes una diferencia tan grande en los pesos específicos que las suspensiones de pigmentos inorgánicos también muy finamente molidos, en los polioles sedimentan después de cierto tiempo, especialmente cuando los polioles tienen viscosidades relativamente bajas, generalmente necesarias para la elaboración en la práctica.

Esta circunstancia representa un serio obstáculo para el empleo de materiales de carga inorgánicos en la química de los poliuretanos. Existe por lo tanto el deseo comprensible de tener a disposición tales suspensiones en forma estable al almacenamiento

de manera que se pueda suprimir un proceso de mezcla adicional durante el almacenamiento ó antes de su empleo para su homogenización.

El cometido de la presente invención consiste por lo tanto en la puesta a disposición de suspensiones estables al almacenamiento de materiales de carga inorgánicos en polioles, tal
5 y como se emplean para la obtención de poliuretanos.

Sorprendentemente se pudo solucionar éste cometido dispersando los materiales de carga inorgánicos en compuestos polihidroxílicos terminados, que llevan grupos carboxilo, más abajo descritos con más detalle, y las suspensiones así obtenidas se diluyen en caso dado con ulteriores compuestos polihidroxílicos. La preparación de los compuestos polihidroxílicos que llevan grupos carboxilo se puede realizar aquí también simultáneamente con el proceso de dispersión.
10

El objeto de la presente invención son suspensiones estables al almacenamiento de
15

- (1) 0,5 hasta 80 % en peso (referido a la totalidad de la suspensión) de un material de carga inorgánico en
- 20 (2) 20 hasta 99,5 % en peso (referido a la totalidad de la suspensión) de compuestos polihidroxílicos con grupos hidroxilo enlazados alifática ó cicloalifáticamente,

caracterizado porque sobre los compuestos polihidroxílicos se insertan por polimerización radical
25

- (a) 0,01 hasta 35 % en peso, preferentemente 0,02 hasta 15 % en peso referido a la fase continua de la suspensión, de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, así como
30

(b) 0 hasta 25 % en peso, preferentemente 0,01 hasta 15 % en peso de
ulteriores monómeros insaturados

de manera que el compuesto polihidroxiílico contenga en total 0,005
5 hasta 15, preferentemente 0,01 hasta 10, con especial preferencia
0,01 hasta 1 % en peso de grupos carboxilo.

Objeto de la presente invención es asimismo un
procedimiento para la obtención de suspensiones estables de ma-
teriales de carga inorgánicos en compuestos polihidroxiílicos que se
10 caracteriza porque

a) Un poliol conteniendo grupos carboxilo, obtenido por injerto de
un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, así como en caso
dado ulteriores monómeros olefinicamente insaturados sobre un
15 compuesto polihidroxiílico con grupos hidroxilo enlazados alifá-
tica ó cicloalifáticamente se mezcla con los materiales de carga
inorgánicos, preferentemente empleando simultaneamente compuestos
polihidroxiílicos de igual clase, libres de grupos carboxilo y,
en caso dado bajo adición de un 0,01 hasta 5 % en peso, preferen-
20 temente un 0,1 hasta 1 % en peso, referido al material de carga,
de un formador de radicales y, en caso dado, a continuación la
dispersión así obtenida se diluye con ulteriores compuestos po-
lihidroxiílicos libres de grupos carboxilo ó

25 b) una mezcla de como mínimo un compuesto polihidroxiílico con gru-
pos hidroxilo alifática ó cicloalifáticamente ligados, como mí-
nimo un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, en caso dado
ulteriores monómeros olefinicamente insaturados, un formador de
radicales activable por calor y, como mínimo, un material de car-
30 ga inorgánico se mezclan íntimamente, se hace polimerizar y a

continuación la suspensión así obtenida del material de carga inorgánico se diluye con ulteriores compuestos polihidroxílicos, conteniendo el componente poliol en total 0,005 hasta 15 % en peso de grupos carboxilo.

Objeto de la presente invención es finalmente también el empleo de las dispersiones obtenibles según el procedimiento de la presente invención como componentes de sintetización para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano espumados y sin espumar según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Bajo la expresión "materiales de carga inorgánicos" se han de entender dentro del marco de la presente invención, también los pigmentos inorgánicos conocidos. Asimismo entran también en consideración aquellos materiales de carga inorgánicos cuyas superficies han sido tratadas previamente con compuestos orgánicos ó inorgánicos de carácter neutro, básico ó ácido, por ejemplo, para variar su carga ó hidrofilia. En los materiales de carga inorgánicos se trata esencialmente de materiales inorgánicos sólidos que se componen de partículas en forma de agujas, hojitas, esferas ó partículas irregulares, que pueden ser amorfas, metamorfas ó cristalinas y en las cuales el diámetro de partículas se encuentra esencialmente por debajo de 10 micras. El residuo sobre un tamiz de 40 μ m según DIN 53 195 debiera ascender a menos de un 1 % en peso.

Materiales de carga de éstos adecuados son, por ejemplo, caolina, talco, mica, toba, lava, amianto pulverizado, vidrio, creta, dolomita, bentonita, fosfatos y polifosfatos alcalinos ó amónicos, fosfatos y polifosfatos alcalino-terreos, hollín, grafito, cementos, óxido e hidróxido de calcio, sulfatos de calcio, cenizas volátiles, escorias, rocas molturadas, dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxidos e hidróxidos de aluminio, cuarzo y pizarra

molturada, ácidos silícicos, etc. Para el procedimiento de la presente invención son especialmente bien adecuados, además del talco, caolina e hidrato de óxido de aluminio preferentemente los materiales de carga que contienen carbonato de calcio, tales como creta ó dolomita.

Como fases continuas sirven en el procedimiento de la presente invención para la preparación de las suspensiones de materiales de carga los compuestos polihidroxílicos que llevan grupos carboxilo, tal y como se pueden obtener por injerto de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y en caso dado ulteriores monómeros de vinilo sobre compuestos polihidroxílicos de la clase en sí conocida en la química de los poliuretanos, ventajosamente en mezcla con compuestos polihidroxílicos libres de grupos carboxilo.

Compuestos polihidroxílicos adecuados a modificar por la reacción de injerto mencionada (ó bien también utilizable para la mezcla) son, preferentemente, polioles líquidos a temperatura ambiente de la clase en sí conocida en la química de los poliuretanos.

Estos compuestos muestran por regla general 2 hasta 8, preferentemente 2 hasta 3 grupos hidroxilo y se encuentran en el margen de peso molecular superior a 500, preferentemente entre 1800 y 7000. También entran en consideración las mezclas de polirol que, además de los polioles del margen del peso molecular mencionado contienen asimismo aquellos con un peso molecular más reducido, por ejemplo, entre 62 y 500, presentándose éstos, sin embargo, preferentemente en mezcla en cantidades inferiores a un 70 % en peso. En los compuestos polihidroxílicos preferentes se trata de los polihidroxipoliésteres, -poliéteres, -poliacetales, -policarbonatos ó -poliésteramidas correspondientes a lo arriba expuesto. Tienen especial preferencia los correspondientes polihidroxipoliésteres ya que,

por una parte, son por lo general de viscosidad relativamente baja y, por otra parte, forman una buena base del injerto.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos ó los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/ó heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/ó estar insaturados.

Como ejemplos de ellos sean mencionados: Acido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimetílico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros ó trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano). 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinina, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, poli-

propilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poli-
ésteres pueden mostrar también proporcionalmente grupos carboxilo
en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres
de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarbo-
5 xílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo dos,
por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos
hidroxilo, que entran en consideración, son aquellos de clase en sí
conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos,
10 tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico,
tetrahidrofurano, óxido estirénico ó epíclorohidrina consigo mismo,
por ejemplo, en presencia de BF_3 ó por adición de éstos epóxidos,
en caso dado, en mezcla ó consecutivamente a compuestos de iniciación
con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes ó aminas,
15 por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2),
trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco,
etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, también
entran en consideración las poliésteres de sucrosa, tal y como se
describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 176 358
20 y 1 064 938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliésteres
que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos
los grupos OH existentes en el poliéster) de grupos OH primarios.
Asimismo, son adecuados los poliésteres modificados por polímeros de
vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de
25 estireno, acrilonitrilo en presencia de poliésteres (patentes US
3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, patente alemana 1 152 536), al
igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

Como poliacetales entran en consideración, por
ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales
30 como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenilmetil-

metano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

5 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/ó hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico ó fosgeno.

10 Entre las poliesteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, ó bién de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

15 Representantes de éstos compuestos a emplear simultaneamente, según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y
20 tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Viegweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

25 Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 500 y 10 000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

30 Como componentes de partida, en caso dado a emplear según la presente invención, entran también en consideración los compuestos como mínimo con dos grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 - 500. También éstos compuestos muestran por regla general dos

a ocho grupos hidroxilo, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo.

Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, 5 glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita, sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol. Polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 10 dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, di-hidroximetil-hidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina.

Según la presente invención se pueden emplear sin embargo, también compuestos polihidroxílicos en los cuales están 15 contenidos productos de poliadición ó bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa ó disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) ó bien las reacciones de policonden- 20 sación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/ó aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos hidroxilo. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 168 075 y 1 260 142, así como en las publicaciones alemanas DOS 2 324 134, 2 423 984, 25 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 y 2 550 862. Pero también es posible mezclar según la patente US 3 869 413 ó bien la publicación alemana DOS 2 550 860 una dispersión polímera acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y a continuación retirar el agua de la mezcla.

30

Al emplear compuestos polihidroxílicos modificados

de la clase arriba mencionada como componente de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianatos se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

5 En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear mezclas arbitrarias de los compuestos polihidroxílicos arriba mencionados. En caso dado los polioles se pueden mezclar también con ulteriores aditivos, tales como prolongadores de cadena, estabilizadores, agentes de propulsión, colorantes, emulsionantes, 10 agua, etc. Preferentemente se habrán de entender, sin embargo, según la presente invención bajo la expresión poliol ó bien compuesto polihidroxílico los polioles puros.

 Dentro del margen de la presente invención se emplean como compuestos polihidroxílicos preferentemente poliéter- 15 polioles, yá que son especialmente adecuados para la obtención de la suspensión según la presente invención. De especial interés son aquí aquellos poliéterpolioles que se obtienen a base de óxido propilénico ú óxido etilénico ó bien sus mezclas según procedimientos conocidos y tienen pesos moleculares entre aproximadamente 1800 y 20 7000. De especial interés son aquellos poliéterpolioles que contienen incorporado entre un 5 y 35 % en peso, preferentemente un 12 hasta 30 % en peso de óxido etilénico. Aquí puede estar el óxido etilénico también incorporado estadísticamente, encontrándose preferentemente sin embargo bien como bloque de polímero en los extremos de la 25 cadena del poliéterpoliol ó como bloque mixto con una proporción de óxido etilénico incorporada superior a un 40 % en peso dentro de la cadena del poliéterpoliol. Naturalmente se han de tener también en consideración las formas mixtas entre los tipos de poliéter mencionados.

30 Según la variante preferente del procedimiento de

la presente invención se introducen en los compuestos polihidroxi-
licos en una primera etapa por reacción de polimerización de injerto
iniciada radicalmente con ácidos carboxílicos insaturados así como
en caso dado ulteriores monómeros olefinicamente insaturados los
5 grupos carboxilo libres, trabajandose preferentemente bajo ausencia
de disolventes orgánicos de manera que el compuesto polihidroxi-
lico sirva como único medio de reacción para la polimerización de injerto.

Aquí es posible alimentar la cantidad total del
poliol que se presenta finalmente en la suspensión según la presente
10 invención como fase continua a la reacción de polimerización de in-
jerto, pero también se puede proceder, preferentemente, sometiendo
primeramente solo una parte de la cantidad total del poliol presen-
te finalmente en la suspensión como fase continua a la polimerización
de injerto después de lo cual se realiza una diluición de los polí-
15 meros de injerto así obtenidos con ulterior poliol no modificado,
pudiendo ambos polioles mencionados ser iguales ó diferentes.

La dispersión del material de carga inorgánico se
efectua según ésta primera forma de ejecución preferente del pro-
cedimiento de la presente invención a continuación de la polimeriza-
20 ción de injerto realizandose la diluición ulterior a efectuar pre-
ferentemente, arriba mencionada con poliol no modificado antes ó
después del proceso de dispersión. El proceso de dispersión se rea-
liza bajo mezcla íntima de los componentes de partida a -30 hasta 180° ,
preferentemente $+5$ hasta 45°C , durante un periodo de 0,1 hasta 12
25 horas.

El proceso de dispersión se puede realizar también
en presencia de disolventes, tales como, por ejemplo, agua, acetona,
acetato de etilo, cloruro metilénico, metanol, dimetilformamida, to-
lueno, clorobenceno ó dioxano. A continuación del proceso de disper-
30 sión se retira por lo general destilativamente el disolvente en caso

dado empleado simultaneamente.

La sedimentación del material de carga en los polioles que contienen material de carga hasta ahora conocido se refleja en dos efectos: Si se llena, por ejemplo, una probeta con una suspensión inestable de éstas se forma en el espacio directamente por debajo del nivel del líquido rápidamente una capa clara de compuesto polihidroxílico que prácticamente ya no contiene ningún material de carga. Por otra parte se sedimenta en el fondo de la probeta un depósito de partículas de material de carga observandose después de algún tiempo tres capas más ó menos claramente separadas entre sí.

Como se ha descubierto, se puede reducir el efecto mencionado en primer lugar (separación en forma de suero del medio de dispersión en la superficie) en forma segura mediante el procedimiento de la presente invención. Algunas suspensiones de materiales de carga tienen sin embargo a pesar de ello a desarrollar unos enrustamientos en el fondo del recipiente. Se ha demostrado que también éste fenómeno indeseado se puede evitar si en tales casos, en la preparación de la suspensión, es decir durante y después de la incorporación del material de carga (ésto es en la segunda etapa del procedimiento arriba descrito) se evitan temperaturas superiores a 60°C y se trabaja en márgenes de temperatura entre -30 y +60°C, preferentemente +5 hasta 45°C. Esto es sorprendente ya que era de esperar que para la estabilización de la suspensión se desarrollarían posiblemente reacciones entre el polímero que lleva grupos carboxilo y la superficie de las partículas del material de carga a temperaturas más altas con más rapidez y en forma más completa que a temperaturas bajas.

Según una segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención también es posible realizar el

proceso de dispersión y la reacción de polimerización de injerto en un procedimiento de un solo recipiente. Aquí se mezclan íntimamente una mezcla de poliol no modificado, material de carga inorgánico, ácido carboxílico insaturado, en caso dado formador de radicales, así como en caso dado ulteriores monómeros olefinicamente insaturados a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del formador de radicales, es decir, a -30 hasta 180°C , preferentemente $+5$ hasta 45°C , durante un periodo de 0,5 hasta 12 horas.

A continuación de éste procedimiento en un solo recipiente se retira el disolvente auxiliar en caso dado empleado simultaneamente y la suspensión obtenida se diluye en caso dado con poliol sin modificar.

También en ésta segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención es en muchos casos conveniente trabajar a temperaturas entre -30 y $+60^{\circ}\text{C}$, preferentemente $+5$ hasta 45°C , para evitar el desarrollo de un sedimento de partículas de material de carga en el fondo de la suspensión.

En ambas formas de ejecución del procedimiento de la presente invención se recomienda trabajar bajo una atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno.

La cantidad de los ácidos carboxílicos insaturados a emplear en la reacción de injerto se dimensiona por lo general de manera que el poliol presente en la suspensión como fase continua contenga 0,005 hasta 15, preferentemente 0,01 hasta 10, con especial preferencia 0,01 hasta 1 % en peso de grupos carboxilo.

Bajo polímeros de injerto se entienden dentro del marco de la presente invención preferentemente aquellos productos que se obtienen sí, como arriba expuesto un poliol (una mezcla) se mezcla en caso dado en presencia de un disolvente con un ácido carboxílico α , β -olefinicamente insaturado, pudiendose emplear en

caso dado simultaneamente también ulteriores monómeros olefinicamente insaturados sin grupos ácido carboxílico y la mezcla se polimeriza entonces radicalmente agregando bien un formador de radicales y calentado a su temperatura de descomposición, ó, sin la adición de formación de radicales calentando a una temperatura en la que se inicie una polimerización térmica. Naturalmente se puede iniciar la polimerización también por radiación de alta energía.

Como formadores de radicales sirven los formadores de radicales conocidos por la química de polimerización, por ejemplo, aquellos a base de compuestos azóicos ó aquellos a base de compuestos peroxídicos, pero también los así llamados sistemas Redox. Preferentemente adecuados son, por ejemplo, azidobutironitrilo, peróxido dibenzofílico, peróxido t-butílico, hidroperóxido cumólico, peróxido di-t-butílico, peróxido dicumílico, especialmente también peroctoato t-butílico y los formadores de radicales activos yá a temperaturas relativamente bajas, tales como por ejemplo, peróxido/amina, peróxido/ácido ascórbico, compuestos de boro-alquilo/aire, peróxido/SO₂, H₂O₂/Fe²⁺ ó compuestos peroxídicos que se descomponen yá a temperaturas bajas, tales como por ejemplo, diisopropilpercarbonato.

Como ácidos carboxílicos α , β -insaturados entran en consideración, además del anhídrido del ácido maléico, el ácido maléico ó fumárico, ó bien sus semiésteres y semiamidas, ó el ácido itacóico, especialmente el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Debido a su buena adhesibilidad es el ácido acrílico, el ácido carboxílico α , β -insaturado preferente para la obtención de los polímeros de injerto a emplear según la presente invención.

Por lo general se emplean para la obtención de los polímeros de injerto diluidos en caso dado a agregar más adelante un 0,01 hasta 35 % en peso, preferentemente 0,02 hasta 15 % en

peso, referido a la totalidad del poliol, de los ácidos carboxílicos α , β -insaturados. Convenientemente se emplean 5 - 15 % en peso del ácido carboxílico α , β -insaturado y al polímero de injerto obtenido se agrega más adelante ulterior poliol.

5 Como ulteriores monómeros olefinicamente insaturados, que se pueden emplear en cantidades de hasta un 25 % en peso, preferentemente 0,01 hasta 15 % en peso, referido a la fase continua, sirven, por ejemplo, los haluros de vinilo, los ésteres de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, (met)acrilésteres ó semi ésteres ó ésteres completos del ácido maléico ó bien fumárico ó itacóico
10 y los aromatos de vinilo. Son de destacar el acetato y propionato de vinilo, especialmente el acrílo-nitrilo y estireno, si bien a veces el empleo simultáneo de ulteriores monómeros polares, tales como aminoalquil(met)acrilatos, oxialquil(met)acrilatos, N-alquil(met)acril-
15 amida, vinilpirrolidona ó vinilpiridina puede aportar ventajas.

Estos monómeros en caso dado utilizables simultáneamente con los ácidos carboxílicos α , β -insaturados conducen a veces a una compatibilidad mejorada del polímero de injerto en el poliol, ó bien también a una mejora de la estabilidad de la
20 suspensión según la presente invención.

Según la presente invención tienen especial preferencia los (co)polímeros de injerto de poliéterpolioles, ácido acrílico ó bien ácido metacrílico, así como en caso dado estireno, ya que éstos son por lo general fácilmente solubles en los polioles
25 no modificados.

La preparación de los polímeros de injerto se puede realizar como ya se ha mencionado, in situ, por ejemplo, mezclando la cantidad de poliol total, prevista para la preparación de la suspensión con el ácido carboxílico α , β -insaturado y en caso dado
30 ulteriores monómeros y efectuando entonces la polimerización; prefe-

rentemente se prepara sin embargo por separado el polímero de injerto y después se agrega al preparado de la suspensión de manera que toda la fase poliol contiene preferentemente un 0,05 hasta 50 % en peso, con especial preferencia un 0,2 hasta 15 % en peso, del polímero de injerto y en forma correspondiente como resto hasta un 100 % en peso un poliol sin modificar.

Las suspensiones estabilizadas de materiales de carga inorgánicos en polioles, obtenidas conforme a la presente invención, contienen entre aproximadamente un 0,5 % en peso y un 80 % en peso de material de carga. Preferentemente se encuentran los contenidos en material de carga, sin embargo, entre un 10 y 45 % en peso, con especial preferencia entre un 15 y 35 % en peso, referido a la suspensión total.

Las suspensiones obtenidas según la presente invención se pueden a continuación desgasificar, gasificar, secar ó dotar de aditivos. Asimismo se pueden mezclar con ulteriores materiales de carga ó polioles que contengan materiales de carga, tal como los así llamados polimeropolioles. También son adecuados como material de partida para la preparación de otros tipos polioles modificados, tal como material de partida para la obtención de así llamados polimeropolioles por injerto de, por ejemplo, mezclas de estireno-acrilonitrilo (véanse, por ejemplo, las patentes US ya mencionadas más arriba números 3 383 351, 3 304 351, 3 304 273, 3 523 093 y 3 110 695 así como la patente alemana 1 152 536). En ellas se pueden preparar sin embargo también in situ otras partículas de material de carga orgánico tal como poliúreas ó polihidrazodicarboxilamidas (véanse las publicaciones alemanas DAS 1 168 075 y 1 260 142 así como las publicaciones alemanas DOS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 y 2 550 862). Las suspensiones según la presente invención son materia-

les de partida especialmente valiosos para la preparación de poliuretanos por el procedimiento de poliadición de isocianato. Son adecuadas, tanto para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano espumados, blandos, duros ó semi-duros, como también para la preparación de poliuretanos no espumados, por ejemplo, elastómeros ó durómeros de poliuretano.

La preparación de las suspensiones según la presente invención se explica a continuación con ayuda de ejemplos.

Los porcentajes y las partes indicadas, son porcentajes en peso y las partes son partes en peso, siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Como poliol se emplea un poliéster iniciado con trimetilolpropano de aproximadamente un 25 % de óxido etilénico y aproximadamente un 75 % de óxido propilénico que tiene un peso molecular de aproximadamente 4800. La proporción de grupos primarios se encuentra por debajo de un 3 %. La proporción de óxido etilénico se encuentra como bloque mixto con un 20 % en peso de óxido propilénico en la cadena poliéster.

Preparación del polímero de injerto

En 200 partes de poliol se disuelven 10 partes de estireno y 20 partes de ácido acrílico, así como 0,5 partes de t-butilperoxoato. Después se calienta bajo agitación en una atmósfera de N_2 durante 4 horas a $90^{\circ}C$. Se forma así el polímero de injerto como masa viscosa clara.

Preparación de la suspensión

En 400 partes del poliol se disuelven 52 partes del polímero de injerto. Después se agregan 80 partes de un material de relleno de carbonato de calcio y se agita durante 5 horas a 85°C. Después se enfría bajo agitación.

Para fines de comparación se realiza un ensayo análogo sin la adición del polímero de injerto.

Para los ensayos se emplearon los siguientes materiales de carga:

Material de carga M: Aragonita; residuo sobre el tamiz de 40 μ m menos de 0,1 %; sección superior: 10 μ m; diámetro de partícula medio 3 μ m; fracción más fina de 2 μ m: 35 %.

Material de carga O: Creta de la champaña microcristalina; sección superior: 5 μ m; diámetro de partícula medio: 1 μ m; fracción más fina de 2 μ m: 90 %.

Material de carga H: Carbonato de calcio cristalino; sección superior: 7 μ m; diámetro de partícula medio: 1,5 μ m; fracción más fina de 2 μ m: 70 %.

Comprobación de la suspensión

Después de enfriar se llenan las suspensiones obtenidas en probetas con una altura de llenado de 10 cm. Después de 15 días de reposar a 21°C se enjuicia el comportamiento a la sedimentación de la suspensión. Como índice de medición (SZ) para el com-

portamiento de sedimentación se indica en mm el límite de sedimentación por encima del fondo de la probeta. Sino se presenta ninguna sedimentación entonces tiene el número de medición (SZ) el valor 100, es decir, contra más próximo el número de medición se encuentre de 100 menor será la tendencia de sedimentación de la suspensión bajo las condiciones de ensayo. Este método de comprobación y el número de medición aquí descrito vale, sino se indica otra cosa, para todos los ejemplos 1 hasta 14.

Se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo:

Material de carga M: Ensayo comparativo SZ = 35
Suspensión según la presente invención SZ = 99,5

Material de carga O: Ensayo comparativo SZ = 72
Suspensión según la presente invención SZ = 100

Material de carga H: Ensayo comparativo SZ = 55
Suspensión según la presente invención SZ = 99,5

Los valores de sedimentación obtenidos indican que los materiales de carga reaccionados con el polímero de injerto tienen una tendencia a la sedimentación claramente inferior en comparación con aquellas que no han sido tratadas.

25 Ejemplo 2

Como poliol se emplea el poliol utilizado en el ejemplo 1. Como material de carga se emplea el material de carga M y el material de carga D: Calcita de los pirineos cristalina; sección superior 10 μ m; diámetro de partícula medio: 3 μ m; fracción más fina

de 2 μ m: 40 %.

Se emplea el polímero de injerto preparado en el ejemplo 1. Bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 1, se prepara una muestra comparativa y una suspensión según la presente in-
 5 vención con un 16 % de material de carga, poliol y 2, 4 ó bien 8 % del polímero de injerto. Después de 15 días se obtienen los siguientes números de medición para la sedimentación:

	Material de carga M	Material de carga D
10	Ensayo comparativo SZ = 36	SZ = 55
	2 % de polímero de injerto SZ = 72	SZ = 100
	4 % de polímero de injerto SZ = 99	SZ = 99,5
	8 % de polímero de injerto SZ = 100	SZ = 99,5

15 Los valores obtenidos indican que ya cantidades muy reducidas de polímero de injerto son suficientes para la estabilización.

Ejemplo 3

20

Se emplea también el poliol del ejemplo 1, así como el material de carga M.

Se preparan aquí también según el ejemplo 2 una serie de suspensiones del material de carga M. Además se realiza otra
 25 serie de ensayos en todos los cuales se agrega, inclusive el ensayo comparativo, antes de la mezcla a 85°C de un 0,5 % de peroxoato de t-butilo.

En el ensayo de sedimentación se obtienen los siguientes valores:

	Sin formador de radical	Con formador de radical
	Comparación SZ = 36	SZ = 41
	2 % de polímero de injerto SZ = 72	SZ = 99,5
	4 % de polímero de injerto SZ = 99,5	SZ = 99
5	8 % de polímero de injerto SZ = 100	SZ = 99

Los ensayos demuestran el efecto estabilizador adicional del aditivo de formadores de radicales, especialmente bajo presencia de reducidas cantidades de polímero de injerto.

10

Ejemplo 4

Se repite el ensayo ó bien el ensayo comparativo efectuado en el ejemplo 1 con el material de carga H con la diferencia de que como poliol se emplea ahora un poliol que no es la base del polímero de injerto empleado. Se trata de un poliéster iniciado con propilenglicol con aproximadamente un 55 % de óxido propilénico y un 45 % de óxido etilénico, peso molecular aproximadamente 2200. Los valores de sedimentación obtenidos ascienden para el ensayo comparativo a SZ = 51, para la suspensión según la presente invención a SZ = 98.

15

20

Ejemplo 5

Como poliol se emplea un poliéster iniciado con glicerina con un contenido de aproximadamente un 83 % de óxido propilénico y aproximadamente un 17 % de óxido etilénico como bloque en el extremo de la cadena (peso molecular aproximadamente 4900).

25

Como material de carga se emplea el tipo D.

Preparación del polímero de injerto

200 partes de poliol se agitan con 25 partes de ácido metacrílico y 0,5 partes de peroctoato de t-butilo, después se calienta durante 5 horas a 90°C.

Preparación de la suspensión

16 partes de material de carga se introducen y agitan en una mezcla de 6 partes de polímero de injerto y 78 partes de poliol. Después se calienta durante 3 horas a 70°C, durante 1 hora a 120°C y durante 1 hora a 85°C, y después se enfría bajo agitación. Se realiza un ensayo comparativo análogo sin la adición del polímero de injerto.

Se obtienen los siguientes valores de sedimentación:
Ensayo comparativo: SZ = 76, suspensión según la presente invención:
SZ = 100.

Ejemplo 6

77 partes de poliol según el ejemplo 5 se agitan con 3 partes de ácido acrílico y 0,5 partes de peroctoato de t-butilo bajo N₂ durante 8 horas a 85°C. Después se introducen y agitan a ésta temperatura 20 partes de material de carga D y se sigue agitando durante 3 horas a 90°C, después se enfría. Se realiza además un ensayo comparativo en forma análoga, solo que sin el empleo simultáneo de ácido acrílico. Se obtienen los siguientes valores de sedimentación: Ensayo comparativo: SZ = 70, suspensión según la presente invención: SZ = 99,5.

Ejemplo 7

67 partes de poliol según el ejemplo 5; 20 partes de material de carga M; 0,3 partes de peroctato de t-butilo y 0,2 partes de azodisobutironitrilo se calientan bajo nitrógeno a 80°C. Después se introduce y agita en el transcurso de unos 10 minutos una solución de 3 partes de ácido acrílico en 10 partes del poliol y se deja terminar de reaccionar durante 8 horas a 80°C, después se enfría. Para la suspensión obtenida se halló un valor de sedimentación SZ = 99.

Ejemplo 8

Como poliol se emplea un poliéster que termina en OH de ácido adípico y dietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 2000.

El polímero de injerto se prepara por reacción de una mezcla de 200 partes de poliol, 20 partes de ácido acrílico, 10 partes de acrilonitrilo y 0,6 partes de peroctato de t-butilo durante 6 horas a 90°C. Como material de carga se emplea el tipo H.

La preparación de la suspensión se efectúa por reacción de una mezcla de 77 partes de poliol y 8 partes de polímero de injerto con 15 partes de material de carga durante 12 horas a 70°C.

Como comparación se realiza el ensayo análogo sin el empleo del polímero de injerto. Se obtienen los siguientes valores de sedimentación: Ensayo comparativo: SZ = 83; suspensión según la presente invención: SZ = 99,5.

Ejemplo 9

Como poliol se emplea una mezcla de 85 % del poliol según el ejemplo 5 y 15 % de un poliol que se obtuvo de 1 mol de trimetilolpropano por adición de 5 moles de óxido propilénico. El polímero de injerto se prepara agitando 200 partes de la mezcla de poliol con 20 partes de ácido acrílico y 0,5 partes de peroxoato de t-butilo a 85°C durante 8 horas.

Como material de carga se emplearon los tipos M y D.

La suspensión se prepara agitando 15 partes de polímero de injerto con 15; 20; 25; 30; 35 y 40 partes de material de carga y la cantidad residual de la mezcla de poliol necesaria para un peso total de 100 partes durante 8 horas a 90°C. Después de enfriar se obtienen en todos los casos valores de sedimentación según el ejemplo 1 superiores a SZ = 99.

Ejemplo 10

A continuación se explica el procedimiento de la presente invención a base de distintos tipos de material de carga:

Como medio de dispersión se selecciona un poliéter del índice OH 34 obtenido por adición de primeramente 83 % de óxido propilénico y después un 17 % de óxido etilénico a trimetilolpropano.

El polímero de injerto empleado se obtuvo agitando una mezcla de 0,5 partes de peroxoato de t-butilo, 10 partes de ácido acrílico y 89,5 partes del poliéter arriba mencionado durante 10 horas a 85°C.

La suspensión se preparó agitando 25 partes de mate-

rial de carga en una mezcla de 0; 2; 4; 8 partes del polímero de injerto y en caso dado 0,5 partes de peroctoato de butilo y la cantidad restante del poliéter arriba mencionado para completar 100 partes. Después se agitó durante 5 horas a 90°C, se enfrió y se comprobó en comportamiento de sedimentación análogo al ejemplo 1.

Todos los materiales de carga comprobados estaban finamente molturados, el residuo sobre el tamiz de 40 μ m era superior a un 0,1 %, la sección superior se encontraba en 10 μ m y el diámetro de partícula medio de unos 3 μ m.

Se obtuvieron los siguientes números de medida para la sedimentación:

	Mineral	Peroctoato	SZ con un contenido en el preparado de			
			0	2	4	8
15			% de polímero de injerto			
	Caolina en bruto	+	75			99
	Caolina calcinada	-	60			99
	NH ₄ polifosfato	-	77	95		
	Dolomita	-	85			100
20	Talco	-	70			100
	Talco	+	85			100
	Dióxido de Al	-	90			100
	Cemento de arcilla	-	80			95
	Mica	+	70			94
25	Cemento Portland	-	60	89		
	Cemento Portland	+	77	89		
	Astonita de lana	-	69			98
	Caliza	-	70	99		100

Ejemplo 11

25 partes de material de carga M se agitan con 70 partes del poliéter empleado en el ejemplo 10 y bajo N_2 se calienta a $80^\circ C$. Después se gotea en el transcurso de 15 minutos una solución de 0,8 partes de azodiisobutironitrilo en una mezcla de 2,5 partes de ácido acrílico y 2,5 partes de ácido metacrílico y se sigue agitando durante 8 horas a $80^\circ C$.

Se obtiene una suspensión cuyo valor de sedimentación SZ se encuentra en 99 - 100.

Ejemplo 12

Se trabaja como en el ejemplo 11 con la diferencia de que en lugar de ácido metacrílico ahora se emplea semiéster de maleinato de isopropilo.

La suspensión obtenida tienen un valor de sedimentación SZ = 99.

Ejemplo 13

30 partes de material de carga O se agitan con 64 partes del poliéter empleado en el ejemplo 10. Se agrega y se agita entonces a temperatura ambiente una solución de 0,5 partes de peróxido de t-butilo y 0,3 partes peróxido de butilo dicitercario en 6 partes de ácido acrílico y 3 partes de estireno. Después se calienta durante 3 horas a $85^\circ C$ y durante 3 horas a $135^\circ C$. La suspensión formada tiene un valor de sedimentación SZ = 99 - 100.

Ejemplo 14

En 75 partes del poliéter empleado en el ejemplo 10 se introducen y agitan 3 partes de ácido acrílico y 0,5 partes de peróxido de t-butilo, después se calienta durante 4 horas a 90°C y se introducen entonces y agitan 22 partes de la dolomita empleada en el ejemplo 10. Se sigue agitando durante 2 horas a 110°C y se enfría.

Se realiza entonces el mismo ensayo con la diferencia de que adicionalmente al ácido acrílico se emplean simultáneamente, además, 1,5 partes de estireno y 1,5 partes de acrilonitrilo.

Para fines comparativos se repite el primer ensayo también sin la adición de ácido acrílico.

El ensayo comparativo tienen un valor de sedimentación SZ = 87,
 el ensayo realizado solo con ácido acrílico tiene SZ = 99,
 el ensayo realizado con la mezcla de monómeros tiene SZ = 100.

Para los ejemplos 15 hasta 20 se emplearon los siguientes cuatro tipos de poliál industrialmente puro:

- 20 Poliál 1: Poliéter mixto bifuncional iniciado con propilenglicol de un 20 % de óxido etilénico y un 80 % de óxido propilénico. Peso molecular aproximadamente 4000. (Óxido etilénico como bloque en los extremos de la cadena).
- 25 Poliál 2: Poliéter trifuncional iniciado con trimetilolpropano de un 25 % de óxido etilénico y 75 % de óxido propilénico. Peso molecular aproximadamente 4800. (Óxido etilénico con un 20 % de óxido propilénico como bloque mixto incorporado en la cadena poliéter)
- 30 Poliál 3: Trimetilolpropano, propoxilado con 5 moles de óxido pro-

polilénico.

5 Poliol 4: Poliéter trifuncional iniciado con glicerina de un 17 % de óxido etilénico y un 83 % de óxido propilénico. Peso molecular aproximadamente 4900. (Óxido etilénico como bloque en los extremos de la cadena).

Como materiales de carga se emplearon los tipos ya descritos más arriba; adicionalmente

10 Material de carga T: Dolomita; sección superior: 9 μ m; diámetro de partícula medio: 3 μ m; fracción más fina de 2 μ m: aproximadamente 45 %.

Los polímeros de injerto empleados como estabilizador se obtuvieron según las siguientes instrucciones generales:

15 Polímero de injerto tipo A: 10 % de ácido acrílico, 0,5 % de peroctoato de t-butilo y 89,5 % de poliol se agitaron bajo N_2 durante 12 horas a 85°C.

20 Polímero de injerto tipo B: 10 % de estireno, 10 % de ácido acrílico, 0,25 % de azodisobutironitrilo, 0,25 % de peroctoato de t-butilo y 79,5 % de poliol se agitaron durante 3 horas a 70°C y durante 4 horas a 90°C bajo N_2 .

25 Polímero de injerto tipo C: 10 % de ácido metacrílico, 5 % de ácido acrílico, 10 % de estireno, 0,5 % de peroctoato de t-butilo y 74,5 % de poliol se agitaron bajo N_2 durante 8 horas a 88°C.

El enjuiciamiento de los ensayos descritos a continuación se realizaron como sigue:

La suspensión a enjuiciar se vertió en una altura de capa de 10 cm de una probeta cilíndrica. Después se colocó la probeta en un armario calentador bajo 45°C y se dejó allí durante 88 horas. Con buena iluminación se apreció la separación del poliol como capa superior más ó menos clara como sigue:

Número de medición de la sedimentación superior (S_1)

- $S_1 = 1$: No se aprecia ninguna separación
- 2: Separación inferior a 1 mm de espesor
- 3: Separación entre 1 y 3 mm de espesor
- 4: Separación superior a 3 mm de espesor

Después se comprobó con buena iluminación si en el fondo de la probeta cilíndrica se había sedimentado una capa con horizonte de sedimentación. El enjuiciamiento se efectuó como sigue:

Número de medición de la capa de sedimentación inferior (S_2)

- $S_2 = 1$: No se aprecia ninguna separación
- 2: Unas indicaciones de un horizonte de sedimentación
- 3: Clara separación de una capa de fondo.

Ejemplo 15

2800 partes de poliol 2 se agitan con el polímero de injerto del tipo B preparado a base de éste poliol, después se agregan 1200 partes de material de carga D y se agita durante 1,5 horas a 20°C . El enjuiciamiento a continuación se desprende, en dependencia de la cantidad de polímero de injerto empleado como sigue:

Polímero de injerto Partes	S ₁	S ₂	Observaciones
0	4	2	Suspensión nebulosa
10	2	1	Suspensión lisa
20	1	1	Suspensión lisa
40	1	1	Suspensión lisa
80	2	1	Suspensión ligeramente nebulosa
160	3	1	Suspensión nebulosa

Si el mismo ensayo se efectua como comparación a 90°C se obtiene el siguiente enjuiciamiento:

Polímero de injerto Partes	S ₁	S ₂	Observaciones
0	4	2	Suspensión lisa
10	3	3	Suspensión lisa
20	2	3	Suspensión lisa
40	1	3	Suspensión lisa
80	1	3	Suspensión lisa
160	1	3	Suspensión lisa

Estos ensayos muestran que a la temperatura de trabajo baja se forman suspensiones con una tendencia considerablemente más reducida para formar una capa de sedimentación en el fondo del recipiente. Por otra parte se aprecia también claramente que al observar solo la separación de poliol superior el trabajar a temperatura más elevada aporta considerables ventajas. Finalmente se aprecia que trabajando a temperatura baja y manteniendo la concentración de estabilizador correcta es posible, mediante pocos ensayos previos

sencillos, ajustar un máximo de estabilidad en la que tanto la sedimentación en el fondo del recipiente como también la separación de polioliol que minimizada.

Resultados análogos se obtienen si el ensayo descrito no se realiza a 20°C, sino a 10°C ó bien a 30°C.

Ejemplo 16

30 partes de polioliol 4 se calientan con 1 parte de ácido acrílico y 0,2 partes de peroxoato de t-butilo bajo N₂ durante 5 horas a 90°C. Después se diluye con otras 44 partes de polioliol 4, se enfría a 5°C y en el transcurso de 2 horas se introducen y agitan 25 partes de material de carga. Como comparación se agrega y agita el material de carga a 100°C. Se obtienen las siguientes valorizaciones:

Material de carga	S ₁ (5°C)	S ₁ (100°C)	S ₂ (5°)	S ₂ (100°C)
M	1 - 2	1	1	3
O	1	1	1	2
T	1 - 2	1	1	3
H	2	1	1	3
D	1	1	1	3

Los resultados indican claramente la tendencia más reducida hacia el desarrollo de sedimento en los ensayos realizados a temperatura baja. Si el ensayo se realiza en forma análoga con polioliol 4 puro (sin el empleo simultaneo de ácido acrílico) se encuentran todos los valores para S₁ en 3 y peor.

Ejemplo 17

A base de polioliol 1 se prepara un polímero de injerto del tipo C. 1700 partes de polioliol 1 se agitan bien con 30 partes de éste polímero de injerto, después se mezcla con 600 partes de material de carga D y se sigue agitando durante 3 horas a 20°C.

El mismo ensayo se realiza a 120°C y 70°C, además sin polímero de injerto a 20°C con 1730 partes de polioliol 1 puro.

Se obtienen las siguientes evaluaciones:

10

Ensayo	S ₁	S ₂
sin polímero de injerto	3	2
a 20°C	1 - 2	1
a 70°C	1 - 2	3
a 120°C	1	3

15

Ejemplo 18

A una mezcla de 15 partes de polioliol 3 y 83 partes de polioliol 2 se agregan 2 partes de un polímero de injerto del tipo A a base de polioliol 4. Se agita bien y continuando la agitación se agregan 33,5 partes de material de carga M ó bien D; después se sigue agitando durante 3 horas a 22°C. Como comparación se realiza el mismo ensayo a 90°C ó bien sin la adición del polímero de injerto. Se halla el siguiente resultado:

25

	S_1	S_2
M, sin polímero de injerto (22°C)	3	2
M, con polímero de injerto (22°C)	1-2	1
M, con polímero de injerto (90°C)	1	3
5 D, sin polímero de injerto (22°C)	3	2
D, con polímero de injerto (22°C)	1	1
D, con polímero de injerto (90°C)	1	3

10 El resultado señala que tanto la separación superficial como también la sedimentación de fondo se pueden inhibir si se trabaja a temperaturas bajas empleando el polímero de injerto que sirve como estabilizador según la presente invención.

Ejemplo 19

15

90 partes de poliol 2 se agitan con 1,5 partes de ácido acrílico y 1,5 partes de estireno, así como 0,2 partes de azodiisobutironitrilo y 0,1 partes de peroxoato de t-butilo durante 5 horas a 85°C. Después se introducen y agitan 20 partes de material de carga D a la temperatura de reacción y se deja enfriar después de unos 30 minutos.

20

El ensayo se repita con la diferencia de que el material de carga solo se introduce y agita después de haberse enfriado la mezcla de reacción a 18°C.

25

Mientras la evaluación para la sedimentación superior se encuentra en ambos casos en $S_1 = 1 - 2$, es el valor para la formación de sedimento de fondo S_2 en el primer ensayo 3, pero también en el ensayo 1 realiza a 18°C.

Ejemplo 20

2800 partes de poliol 4 se agitan bien con cantidades cada vez mayores de un polímero de injerto del tipo B, después se agregan 1200 partes de material de carga D y se sigue agitando a 15°C durante unas 3 horas. La evaluación de los ensayos da el siguiente cuadro, en comparación con una serie de ensayos análogos realizados a 75°C:

10	Polímero de injerto (partes en peso)	$S_1(15^\circ\text{C})$	$S_1(75^\circ\text{C})$	$S_2(15^\circ\text{C})$	$S_2(75^\circ)$	Viscosidad
	0	2	3	2	2	68,0
	10	1 - 2	2	2	2	69,0
	20	1	1	1	3	70,2
15	40	1	1	1	3	74,4
	80	1 - 2	1	1	3	76,0
	160	2	1	1	3	79,2

Los ensayos indican que también para ésta material de carga las condiciones óptimas se encuentran en cantidades relativamente pequeñas de estabilizador y en las temperaturas bajas. Las viscosidades (medido como tiempo de flujo en segundos a 20°C desde una copa Ford con tobera 6) se indican en la última columna para el ensayo realizado a 15°C.

25

Ejemplo 21

A base de un poliéterpoliol, en el que a trimetilolpropano como iniciador se le agregaron primeramente un 63 % de óxido propilénico, después una mezcla de un 15 % de óxido etilénico y un

30

15 % de óxido propilénico y después un 7 % de óxido etilénico (peso molecular aproximadamente 4800), se prepara un polímero de injerto del tipo B. De éste polímero de injerto, que tiene un contenido en ácido acrílico polimerizable del 10 %, se agregan a 70 partes del poliéter 0 sin modificar; 0,25 y 0,5 partes.

Después de la disolución se agregan 30 partes del material de carga D ó bien M a 22°C bajo agitación. Se sigue agitando durante 1,5 horas.

La comprobación de la sedimentación dá el siguiente cuadro:

Polímero de injerto	S ₁ (D)	S ₁ (M)	S ₂ (D)	S ₂ (M)
0	3	3	2 - 3	2 - 3
0,25	1	1 - 2	1 - 2	1
0,5	1	1	1	1

Este ejemplo muestra claramente que ya una cantidad extraordinariamente reducida, esto es contenidos en grupos carboxilo en el poliol total de una magnitud de un 0,01 %, puede producir un claro efecto en el sentido de la presente invención.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento para la obtención de suspensiones estables de materiales de carga inorgánicos en compuestos polihidro-
xilicos, caracterizado porque se prepara un poliol conteniendo grupos
carboxilo por injerto de un ácido carboxílico olefinicamente insatu-
rado, así como en caso dado ulteriores monómeros olefinicamente in-
saturados, sobre un compuesto polihidroxiclo conteniendo grupos hidro-
xilo alifática o cicloalifáticamente ligados, éste se mezcla con los
10 materiales de carga inorgánicos, en caso dado bajo adición de compues-
tos polihidroxiclos libres de grupos carboxilo y, en caso dado, bajo
adición de un formador de radicales, y, en caso dado, a continuación
la dispersión así obtenida se diluye con ulteriores compuestos polihid-
roxilicos libres de grupos carboxilo, o bien una mezcla de como míni-
15 mo un compuesto polihidroxiclo con grupos hidroxilo alifática o ci-
cloalifáticamente ligados, como mínimo un ácido carboxílico olefinica-
mente insaturado, en caso dado ulteriores monómeros insaturados, en
caso dado un formador de radicales activable por calor y como mínimo
un material de carga inorgánico se mezclan íntimamente, se hace poli-
20 merizar y a continuación, en caso dado, la suspensión del material
de carga así obtenida se diluye con ulteriores compuestos polihidro-
xilicos, conteniendo aquí el componente poliol en total 0,005 hasta
15 % en peso de grupos carboxilo.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque durante o después de la adición del material de carga
inorgánico se evitan temperaturas superiores a 60°C.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque durante o después de la adición del material de

carga inorgánico la suspensión se mantiene en un margen de temperatura entre 5 y 45°C.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque como compuestos polihidroxicos se emplean poliésteres mixtos a base de óxido propilénico y óxido metilénico, que tienen pesos moleculares entre 1800 y 7000.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque para la mezcla con los compuestos polihidroxicos libres de grupos carboxilo se emplean polimeros de injerto que se han obtenido por polimerización de 1 - 15 % en peso de ácidos carboxilicos α, β -insaturados y en caso dado ulteriores monomeros en presencia de compuestos polihidroxicos.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque el compuesto polihidroxicico empleado como agente de dispersión contiene en total 0,01 hasta 1 % en peso de grupos carboxilo.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque las suspensiones estabilizadas contienen un 15 hasta 35 % de materiales de carga.

25 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque se emplean materiales de carga que contienen carbonato de calcio.

30 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque como materiales de carga se emplean cretas.

4

10.- Procedimiento para la obtención de suspensiones estables de materiales de carga inorgánicos en compuestos polihidroxilicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

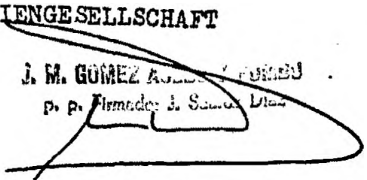
Esta Memoria consta de 38 hojas escrita a máquina por una sola cara.

17 MAYO 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GÓMEZ AGUIRRE
p. p. Firmado: J. Gómez Aguirre



re