



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	AI
	21	473.034	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		1-9-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. 20 FEB. 1979

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 39 620.9	2 de Septiembre de 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SINTETICOS DE POLIURETANO		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Wulf von Bonin Peter Vehlewald		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

La presente invención se refiere a suspensiones estables de materiales de carga inorgánicos en los compuestos polihidroxílicos adecuados para la obtención de poliuretanos, así como a su empleo para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

5

La combinación de materias primas orgánicas e inorgánicas a un material combinado ya es industrialmente conocido desde hace tiempo, por ejemplo, para el relleno de cauchos o termoplásticos con materiales de carga inorgánicos, en la pigmentación de lacas con pigmentos inorgánicos o en la fabricación de materiales plásticos moldeables. Contrario a los cauchos, termoplásticos o materiales plásticos moldeables arriba mencionados, que esencialmente representan sólidos y en los cuales los materiales de carga una vez incorporado mantienen prácticamente invariable su grado de distribución, se trata en los polioles usuales en la química de los poliuretanos de materiales líquidos que solo después de la reacción con los poliisocianatos se transforma en cuerpos sólidos o cauchos.

10

15

20

25

30

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

materiales de carga inorgánicos en la química de los poliuretanos. Existe un deseo comprensible de tener a disposición tales suspensiones en forma estable al almacenamiento, de manera que se pueda eliminar un proceso de mezcla adicional durante el almacenamiento o antes del empleo con fines de homogeneizar.

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 y como se emplean para la obtención de poliuretanos.

Sorprendentemente se pudo solucionar este cometido, según una proposición propia anterior (solicitud de patente alemana P 2.714.291.2) dispersando los materiales de carga inorgánicos en determinados compuestos polihidroxílicos que llevan grupos carboxilo, descritos a continuación con más detalle, y diluyendo las suspensiones así obtenidas en caso dado con ulteriores compuestos polihidroxílicos. La obtención de los compuestos polihidroxílicos que llevan grupos carboxilo se puede efectuar aquí también simultáneamente con el proceso de dispersión.

En el ulterior desarrollo de este procedimiento se ha demostrado que el contenido en grupos carboxilo puede conducir a perturbaciones si las suspensiones así obtenidas se han de transformar en poliuretanos. Sorprendentemente se ha demostrado sin embargo que también se forman suspensiones estables y transformables sin perturbaciones en poliuretanos si los grupos carboxilo se neutralizan total o parcialmente por bases orgánicas o inorgánicas.

El objeto de la presente invención son por lo tan-

to suspensiones estables al almacenamiento de

(1) 0,5 a 80% en peso (referido a la suspensión total) de un material de carga inorgánico en

5 (2) 20 hasta 99,5% en peso (referido a la totalidad de la suspensión) de compuestos polihidroxílicos con grupos hidroxilo alifática o cicloalifáticamente ligados,

que se caracterizan porque el componente polioliol (2) contiene como estabilizador un 0,05 hasta 10, preferentemente 0,1 hasta 3% en peso, referido a (1) + (2), de un polímero de injerto

10 que se obtiene por polimerización radical de

(a) 1 hasta 35% en peso, preferentemente 2 hasta 20% en peso, referido al polímero de injerto, de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado así como

15 (b) 0 hasta 60% en peso, preferentemente 5 hasta 40% en peso, referido al polímero de injerto, de ulteriores monómeros insaturados,

en presencia de un compuesto polihidroxílico, habiéndose neutralizado los grupos carboxilo del polímero de injerto total o parcialmente por bases orgánicas o inorgánicas.

20 Asimismo es objeto de la presente invención el empleo de las dispersiones obtenibles según el procedimiento de la presente invención como componente de sintetización para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano espumados y sin espumar según el procedimiento de poliadición

25 de isocianato.

Bajo la expresión "materiales de carga inorgánicos" se han de entender dentro del marco de la presente invención, también los conocidos pigmentos inorgánicos. Asimismo entran en consideración aquellos materiales de carga inorgánicos

30 cuyas superficies han sido tratadas previamente con compuestos

orgánicos o inorgánicos de carácter neutro, básico o ácido, por ejemplo, para modificar su carga o hidrofilia. En los materiales de carga inorgánicos se trata aquí esencialmente de materiales inorgánicos sólidos cuya estructura de partícula tiene la forma de agujas, hojitas, esferas o partículas irregulares, que pueden ser amorfas, metamorfas o cristalinas, y en las que el diámetro de partícula se encuentra esencialmente por debajo de 10 micras. El residuo en un tamiz de 40  $\mu$ m según DIN 53.195 deberá ser inferior a un 1% en peso.

Tales materiales de carga adecuados son, por ejemplo, caolina, talco mica, turba, lava, polvo de amianto, vidrio, creta, dolimita, bentonia, fosfatos y polifosfatos alcalinos o amónicos, fosfatos y polifosfatos alcalinotérreos, hollín, grafito, cemento, óxido e hidróxido de calcio, sulfatos de calcio, cenizas volátiles, escorias, polvos minerales dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxidos e hidróxidos de aluminio, cuarzo y pizarra en polvo, ácido silícicos etc. Especialmente bien adecuados son para el procedimiento de la presente invención además del talco, caolina e hidratos de óxido de aluminio preferentemente los materiales de carga conteniendo carbonato cálcico, tales como creta o dolimita.

Como fase continua en las suspensiones de materiales de carga de la presente invención sirven los polímeros de injerto total o parcialmente neutralizados conteniendo grupos carboxilo, tal y como se obtienen 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 y neutralización a continuación, preferentemente en mezcla con compuestos polihidroxílicos libres de grupos carboxilo.

Los compuestos polihidroxiolo adecuados, a modificar por la mencionada reacción de injerto (o bien también utilizables para la mezcla) son preferentemente los polioles líquidos a temperatura ambiente, de la clase 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 dentro del margen de peso molecular superior a 500, preferentemente entre 1800 y 7000. Sin embargo también entran en consideración las mezclas de polioles que además de los polioles del mencionado margen de peso molecular contienen también aquellos de un peso molecular más reducido, por ejemplo, entre 62 y 500, presentándose sin embargo, estos preferentemente en la mezcla en cantidades inferiores a un 70% en peso. En los compuestos polihidroxílicos preferentes se trata de los polihidroxipoliésteres, - poliéteres, -poliacetales, -policarbonatos o -poliésteramidas polihidroxílicos correspondientes a lo arriba expuesto. Tienen especial preferencia los correspondientes polihidroxipoliéteres, ya que, por una parte, por lo general tienen una viscosidad relativamente baja, y, por otra parte, forman una buena base de injerto.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos 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 o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mez-

5 clas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza  
 alifática, cicloalifática, por ejemplo, por átomos de halóge-  
 no y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencio-  
 nados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido  
 10 azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico,  
 ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftá-  
 lico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetra-  
 hidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido  
 maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros o trímeros, ta-  
 15 les 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 ejem-  
 plo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilengli-  
 col-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopen-  
 20 tilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexa-  
 no), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano,  
 hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano,  
 pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicóxido metílico,  
 además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,  
 25 polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles,  
 dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

Los poliésteres pueden mostrar también proporcio-  
 nalmente grupos carboxilo en posición final . También pueden  
 ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo  
 25  $\epsilon$ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo,  
 ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos,  
 por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres gru-  
 pos hidroxilo, que entran en consideración, son aquellos de  
 30 clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polime-

5           rización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirenico o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$  ó por adición de estos epóxidos, en caso dado  
10           en mezcla o consecutivamente a compuestos de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoniacó, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención,  
15           también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90% en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que  
20           los polibutadienos que llevan grupos OH.

          Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenil metilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.  
25

          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/o hexandiol-(1,6),  
30

dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

5 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

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

20 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.

25 Como componentes de partida en caso dado, a emplear, según la presente invención, entran también en consideración los compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos. Estos compuestos presentan por regla general 2 hasta 8 átomos de hidrógeno reactivos respecto al isocianato, preferentemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos.

30 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, glicerina, trimetilolpropano, hexan-  
5 triol-(1,2,6), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita, y sorbita, sietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, Polietilenglicoles con un peso molecular hasta 500, dipropilenglivos, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 500, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular  
10 hasta 500, 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 contenidos productos de poliadición o bien policondensados  
15 de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen sí las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) o bien las reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído  
20 y fenoles y/o aminos) 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, 2.550.862. Pero también es posible mezclar según la patente US 3.869.413 o 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

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear las mezclas arbitrarias de los compuestos polihidroxílicos arriba mencionados. En caso dado se pueden mezclar los polioles también con ulteriores aditivos tales como

5 agentes prolongadores de cadena, estabilizadores, agentes de propulsión, colorantes, emulsionantes, agua, etc. Preferentemente se han de entender sin embargo según la presente invención bajo la expresión poliol o bien compuesto polihidroxílico los polioles puros.

10 Dentro del marco de la presente invención se emplea como compuestos polihidroxílicos preferentemente los poliéterpolioles ya que son especialmente adecuados para la obtención de la suspensión según la presente invención. De especial interés son aquí aquellos poliéterpolioles que se

15 obtienen a base de óxido propilénico u óxido etilénico o bien de sus mezclas según procedimientos conocidos y que presentan pesos moleculares de aproximadamente 1800 hasta 7000. De especial interés son aquellos poliéterpolioles que tienen incorporado entre un 3 y 45% en peso, preferentemente un 10 hasta

20 30% en peso de óxido etilénico. Aquí puede estar el óxido etilénico constituido estáticamente, preferentemente se encuentra sin embargo bien como bloque polímero en los extremos de las cadenas del poliéterpoliol o como bloque mixto con una proporción de óxido etilénico incorporado de más de un 30% en peso,

25 dentro de la cadena del poliéterpoliol. Naturalmente también se han de tener en consideración las formas mixtas entre los mencionados tipos de poliéter.

30 Preferentemente se introducen en los compuestos polihidroxílicos en una primera etapa por una reacción de polimerización de injerto radicalmente iniciada con ácidos car-

boxílicos insaturados, así como en caso dado ulteriores monó-  
meros olefínicamente insaturados, los grupos carboxilo, tra-  
bajándose preferentemente bajo ausencia de disolventes orgá-  
nicos de manera que el compuesto polihidroxfílico sirve como  
5 único medio de reacción para la polimerización de injerto.

Aquí es posible alimentar a la reacción de poli-  
merización de injerto la cantidad total del poliol presente  
finalmente en las suspensiones de la presente invención como  
fase continua; sin embargo preferentemente se procederá some-  
10 tiendo primeramente solo una parte de la cantidad total del  
poliol presente finalmente en la suspensión como parte conti-  
nua a la polimerización de injerto, efectuando a continuación  
una diluición de los polímeros de injerto así obtenidos con  
ulterior poliol sin modificar, pudiendo ambos polioles mencio-  
15 nados ser iguales o diferentes.

La dispersión del material de carga inorgánico  
se efectua preferentemente a continuación de la mezcla del  
polímero de injerto con el poliol no modificado, si bien  
también es posible introducir y agitar el estabilizador des-  
20 pués del proceso de dispersión. El proceso de dispersión se  
realiza bajo intensa mezcla de los componentes de partida a  
-30 hasta 180°C, preferentemente entre 5 y 45°C durante un  
período de 0,1 hasta 12 horas.

El proceso de dispersión se puede efectuar en caso  
25 dado también en presencia de disolventes, tales como por ejem-  
plo agua, acetona, acetato de etilo, cloruro metilénico, meta-  
nol, dimetilformamida, tolueno, clorobenceno o dioxano. A con-  
tinuación del proceso de dispersión se retira entonces por  
lo general destilativamente el disolvente en caso dado emplea-  
30 do simultáneamente. Según la presente invención se da sin em-

bargo preferencia al trabajo sin disolvente.

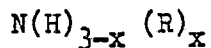
5 Los grupos carboxilo del estabilizador del polí-  
mero de injerto se neutralizan total o parcialmente con bases  
orgánicas o inorgánicas, antes o, preferentemente después de  
la dispersión del material de carga en la fase poliol que con-  
tiene el estabilizador.

10 Por un grupo carboxilo se emplean para ello 0,01  
hasta 2, preferentemente 0,1 hasta 1, especialmente 0,5 hasta  
1, con especial preferencia aproximadamente un equivalente  
de base, por ejemplo, introduciendo la base bajo agitación  
en la solución aún sin neutralizar del estabilizador en el  
poliol o, preferentemente, en la dispersión (por ejemplo  
recien preparada) del material de carga en el poliol que con-  
tiene el estabilizador. También es posible emplear el esta-  
15 bilizador mismo en forma ya parcial o totalmente neutralizada,  
si ésto fuese ventajoso por razones técnicas.

20 Como bases orgánicas entran en consideración para  
la neutralización, por ejemplo, los óxidos, (bi-)carbonatos,  
silicatos, alcoholatos o, preferentemente los hidróxidos de  
los elementos del primero hasta tercero grupo principal del  
sistema periódico. Tienen especial preferencia el hidróxido  
sódico y el hidróxido cálcico, empleándose estas bases tanto  
en solución acuosa como también en forma sólida en caso dado  
como polvo.

25 Como bases orgánicas entran preferentemente en con-  
sideración las mono- o poliaminas primarias, secundarias o  
terciarias que pueden tener carácter aromático, aralifático,  
cicloalifático, heterocíclico o, preferentemente alifático.  
Prácticamente entran en consideración todas las aminas que  
30 son capaces de formar sales con ácidos carboxílicos. Como ejem-

plos sean mencionados los siguientes compuestos:



$$x = 0; 1; 2; 3$$

5 donde R significa un resto metilo, etilo, etanol, propilo, isopropilo, isopropanol, butilo, hexilo, dodecilo, estearilo, oleilo, isooctilo, bencilo, aminoetilo, aminopropilo, abietinilo, fenilo, dimetilaminopropilo.

10 Naturalmente también son adecuadas las mezclas de base o las aminas sustituidas mixtas, o las aminas oligómeras o bien polímeras o cíclicas. Han demostrado ser especialmente bien adecuados el amoniaco, la trietilamina, etilendiamina y sus productos de N-sustitución, o también las etanolaminas y sus productos de etoxilación o propoxilación. También son de tener en consideración las amidinas, enaminas, guanidinas o aziridinas como agentes neutralizadores.

15 Bajo polímeros de injerto se entienden dentro del marco de la presente invención preferentemente aquellos productos que se obtienen, si, como arriba expuesto, un polioliol o mezcla de polioliol, en caso dado en presencia de un disolvente, se mezcla con un ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -olefínicamente insaturado, donde, en caso dado, también se pueden emplear simultáneamente otros monómeros olefínicamente insaturados sin grupos ácido carboxílico, y la mezcla entonces se hace polimerizar radicalmente bien agregando un formador de radical y calentando a su temperatura de descomposición ó, sin la adición del formador de radical, calentando a una temperatura en la que se inicia una polimerización térmica. Naturalmente se puede iniciar la polimerización también por radiación de alta energía.

20

25

Como agentes formadores de radicales sirven los formadores de radicales conocidos en la química de la polimerización, por ejemplo, aquellos a base de compuestos azóicos o aquellos a base de compuestos peroxídicos, pero también los así llamados sistemas Redox. Preferentemente adecuados son, por ejemplo, el azodiisobutironitrilo, peróxido dibenzofílico, peróxido t-butílico, hidroperóxido cumólico, peróxido di-t-butílico, peróxido dicumílico, en especial, sin embargo, el peroxoato de t-butilo, y los formadores de radicales que ya actúan a temperaturas relativamente bajas, tales como por ejemplo, peróxido/amina, peróxido/ácido ascórbico, compuestos de boroalquilo/aire, peróxido/SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> o los compuestos peroxídicos que se descomponen ya a temperaturas bajas, tales como por ejemplo percarbonato diisopropílico.

Como ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados entran en consideración, además del anhídrido del ácido maléico, el ácido maléico o el ácido fumárico o bien sus semiésteres y semiamidas, o el ácido itacóico, en especial el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Debido a la buena accesibilidad es el ácido acrílico el ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado preferente para la obtención de los polímeros de injerto a emplear según la presente invención como estabilizador.

Por lo general se emplean para la obtención de los polímeros de injerto un 1 hasta 35% en peso, preferentemente un 2 hasta 20% en peso, referido a la totalidad del polímero de injerto, de los ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados. Convenientemente se emplea un 5 - 15% en peso del ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado y al polímero de injerto obtenido se le agrega más adelante ulterior poliol sin modificar.

Como ulteriores monómeros olefínicamente insatura-

Como ulteriores monómeros olefínicamente insaturados, que se pueden emplear en cantidades de hasta un 60% en peso, preferentemente un 5-40% en peso, referido a la totalidad del polímero de injerto, pueden seguir, por ejemplo, los haluros de vinilo, ésteres de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, (met)acriléster o éster del ácido maléico, o bien fumárico o itacóico, y los aromatos de vinilo. Son de destacar el acetato y propionato de vinilo, el (met)acrilato y en especial el estireno. El empleo simultáneo de otros monómeros polares, tales como aminoalquil(met)acrilatos, oxialquil(met)acrilatos, N-alquil-(met)acrilamidas, vinilpirrolidona o vinilpiridina puede ocasionalmente aportar ventajas.

Estos monómeros a utilizar en caso dado simultáneamente junto con los ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados conducen frecuentemente a una mejor compatibilidad del polímero de injerto en el poliol, o bien también a una mejorada estabilidad de la suspensión de la presente invención.

Estabilizadores particularmente preferentes, a neutralizar total o parcialmente, según la presente invención, incluyen los polímeros de injerto o los copolímeros de poliéter-polioles, ácido acrílico, o bien, ácido metacrílico, así como estirenos, ya que estos por lo general son fácilmente solubles en los polioles no modificados.

La obtención de los polímeros de injerto se puede efectuar, como ya se ha mencionado, in situ, por ejemplo, mezclando toda la cantidad de poliol prevista para la obtención de la suspensión con el ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado y, en caso dado, ulteriores monómeros, y efectuando después la polimerización; preferentemente se preparará independientemente el polímero de injerto y después se agregará al

preparado en suspensión (referido al poliol más material de carga) en cantidades de un 0,05 - 10, preferentemente 0,2 - 3% en peso.

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

Para fines de aplicación en los cuales una viscosidad más elevada de la suspensión no actúa prohibitivamente entran también en consideración mayores contenidos en material de carga.

15 La sedimentación del material de carga en los polioles que contienen material de carga hasta ahora conocidos se refleja en dos efectos: si se llena, por ejemplo, un tubo de ensayo con una suspensión inestable de éstas, entonces en el espacio directamente debajo del nivel del líquido se forma  
20 rápidamente una capa clara del compuesto polihidroxílico que prácticamente ya no contiene ningún material de carga más. Por otra parte se forma en el fondo del tubo de ensayo una sedimentación de partículas de material de carga, de manera que después de algún tiempo se pueden observar tres capas más o  
25 menos claramente diferenciadas entre sí.

Se ha descubierto que el efecto mencionado en primer lugar (separación en forma de suero del agente de dispersión en la superficie) se evita muy eficazmente mediante el procedimiento de la presente invención. Algunas suspensiones  
30 de material de carga tienden sin embargo a pesar de ello a la

formación de costras en el fondo del recipiente de almacenamiento. Se ha demostrado sin embargo que también este 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, se evitan temperaturas superiores a  $60^{\circ}\text{C}$  y se trabaja en un margen de temperatura entre  $-30$  y  $+60^{\circ}\text{C}$ , preferentemente entre  $5$  hasta  $45^{\circ}\text{C}$ . Esto es sorprendente ya que era de esperar que las reacciones probablemente decisivas para la estabilización de la suspensión entre el polímero que lleva los grupos carboxilo y la superficie de las partículas de material de carga se desarrollarían más rápida y completamente a temperaturas altas que a temperaturas bajas.

Según una ulterior variante del procedimiento para la obtención de las suspensiones según la presente invención también es posible efectuar el proceso de dispersión y las reacciones de polimerización de injerto en un procedimiento de un solo recipiente. Aquí se mezcla íntimamente una mezcla de poliol sin modificar, material de carga inorgánico, ácido carboxílico insaturado, en caso dado formador de radical, así como en caso dado ulteriores monómeros olefínicamente insaturados a una temperatura por encima de la temperatura de descomposición del formador de radicales, es decir, a  $-30$  hasta  $180^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $+5$  hasta  $45^{\circ}\text{C}$ , durante un período de  $0,5$  hasta  $12$  horas y a continuación se neutraliza.

Las suspensiones obtenidas según la presente invención pueden asimismo ser desgasificadas, gasificadas, secadas, o dotadas de aditivos. Asimismo se pueden mezclar con ulteriores materiales de carga o polioles que contengan materiales de carga, tales como los así llamados polímeropolioles.

También son adecuados como material de partida para la obtención de otros tipos de polioles modificados, por ejemplo como material de partida para la obtención de los así llamados polímeropolioles por injerto de, por ejemplo, mezclas de estireno-acrilonitrilo (veánse por ejemplo las patentes US más arriba mencionadas 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 también in situ otras partículas de material de carga orgánicas, tales como poliúreas o polihidrazodicarbonamidas (veánse las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como 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 materiales de partida especialmente valiosos para la obtención de poliuretanos según el procedimiento de poliadición de isocianatos, ya que en ellas se neutralizan los grupos carboxilo que en caso dado dan origen a perturbaciones en la obtención del poliuretano (por ejemplo hundimiento al espumar). Asimismo son adecuadas para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano blandos, duros o semiduros espumados, como también para la obtención de poliuretanos sin espumar, por ejemplo, de elastómeros, termoplastos o durómeros de poliuretano.

Las suspensiones según la presente invención se hacen reaccionar en forma en sí conocida con poliisocianatos y en caso dado ulteriores compuestos polihidroxílicos de alto y/o bajo peso molecular, o bien poliaminas, en caso dado en presencia de catalizadores, agentes de propulsión, estabilizadores y otros aditivos en sí conocidos, pudiéndose emplear tanto un procedimiento "one-shot" como también un procedimiento de prepolímero o de semiprepolímero.

A continuación se explica en forma de ejemplo la obtención de las suspensiones según la presente invención.

Los porcentajes y partes indicadas son porcentos en peso o bien partes en peso siempre que no se indique otra cosa.

Para los ejemplos siguientes se emplearon los materiales de carga con las siguientes denominaciones:

Material de carga D: calcita de los pirineos cristalina; sección superior: 10  $\mu\text{m}$ ; diámetro de partícula medio: 3  $\mu\text{m}$ ; menos de 2  $\mu\text{m}$ : 40%.

Material de carga E: Dolomita; sección superior: 9  $\mu\text{m}$ ; diámetro de partícula, promedio 3  $\mu\text{m}$ ; menor de 2  $\mu\text{m}$ : 65%.

Material de carga M: Calcita urgonítica; residuos sobre el tamiz de 40  $\mu\text{m}$  menos de un 0,1%; sección superior: 10  $\mu\text{m}$ ; diámetro de partícula medio: 3  $\mu\text{m}$ ; menor de 2  $\mu\text{m}$ : 35%.

Material de carga O: creta de la champagna microcristalina; sección superior: 5  $\mu\text{m}$ ; diámetro de partícula medio 1  $\mu\text{m}$ ; menor de 2  $\mu\text{m}$ : 90%.

Material de carga H: Carbonato cálcico cristalino; sección superior: 7  $\mu\text{m}$ ; diámetro de partícula medio: 1,5  $\mu\text{m}$ ; menor de 2  $\mu\text{m}$ : 70%.

En los ejemplos se emplearon los siguientes polioles:

Poliol 1: Poliéter iniciado con trimetilolpropano de un 83% de óxido propilénico y en posición final con un 17% de óxido etilénico, índice OH: 28.

Poliol 2: Poliéter iniciado con glicerina de un 90% de óxido propilénico y en posición final un 10% de óxido eti-

lénico; índice OH: 38;

Poliol 3: Óxido polipropilénico iniciado con trimetilolpropano;  
índice OH 56;

5           Poliol 4: Poliéter iniciado con propilenglicol de un 80% de  
          óxido propilénico y en posición final un 20% de  
          óxido etilénico; índice OH: 28.

Poliol 5: Poliéter iniciado con trimetilolpropano de un 75%  
de óxido propilénico y un 25% de óxido etilénico;  
índice OH 35.

10           Los polímeros de injerto empleados como estabiliza-  
dor se obtuvieron según las instrucciones generales siguien-  
tes: En un recipiente provisto de agitador, que se ha llenado  
con nitrógeno, se introduce el polioliol (A partes), ácido acrí-  
lico (B partes), estireno (C partes) y peroxoato de t-butilo  
15           (1% de la suma de A + B + C). Después de mantiene la mezcla  
bajo agitación durante 8 horas a 95°C desarrollandose la po-  
limerización de injerto bajo aumento de la viscosidad. La mez-  
cla de reacción o bien su producto de neutralización se puede  
emplear directamente como estabilizador.

20           Bajo la condición de que  $A + B + C = 100$ , se carac-  
terizan los polímeros de injerto a continuación en forma abre-  
viada por el número del polioliol, la cantidad de ácido empleada,  
así como la cantidad de estireno utilizada. El estabilizador  
1/10/20 sería por lo tanto el polímero de injerto de un 70%  
25           de polioliol 1, 10% de ácido acrílico y 20% de estireno.

La obtención de las suspensiones se efectua se-  
gún las siguientes instrucciones generales:

30           En el polioliol básico se disuelve el estabilizador,  
después se introduce el material de carga a una temperatura  
previamente dada. Se sigue agitando aún a la temperatura in-

5      dicada intensamente durante una hora y se obtiene una suspensión estable. Esta se mezcla, en caso dado, bajo buena agitación, con la base prevista para la neutralización o bien para la neutralización parcial y se sigue agitando intensamente durante otra hora.

10      En la tabla a continuación se indica en cada caso el tipo de base empleado para la neutralización, así como el grado de neutralización en porcentaje, estando dada una neutralización al 100% cuando por mol de grupos  $\text{-COOH}$ -contenidos en el estabilizador se emplea un equivalente de base.

    En los ejemplos se emplearon las siguientes bases:

a: NaOH acuoso 4-molar

b: Hidróxido cálcico, micronizado.

15      c: Trietilamina,

d: Amina de 1 mol de ácido oléico y 1 mol de trietilentetramina.

e: Etilendiamina,

f: Etanolamina

20      g: Gas de amoníaco,

h: 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano

i: Trietilentetramina.

25      El enjuiciamiento de la estabilidad a la sedimentación de la suspensión en los ensayos descritos a continuación se efectuó como sigue:

30      La suspensión a enjuiciar se vierte en una altura de capa de 10 cm en una probeta cilíndrica. La probeta se colora en un armario secador de  $45^{\circ}\text{C}$  donde se deja durante 88 horas. Después se evalúa, con buena iluminación, la separación del poliol como capa superior más o menos clara:

Indice de medición sin 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

5 4: separación superior a 3 mm.

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

10 Índice de medición de la sedimentación inferior ( $S_2$ )

$S_2 = 1$ : no se aprecia ninguna sedimentación

2: ligera apreciación de un horizonte de sedimentación

3: clara apreciación de una capa de fondo.

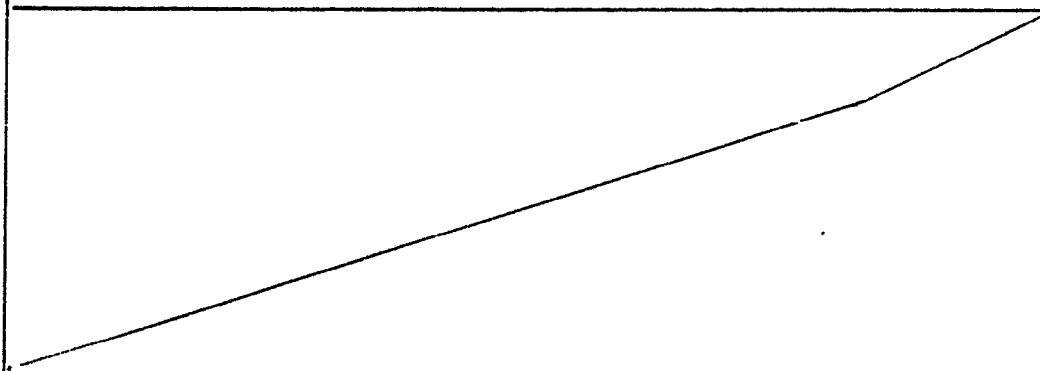
15 Finalmente se enjuició la apariencia de las muestras almacenadas a  $45^\circ$ :

$V = 1$ : homogéneo, impecablemente fluibles

2: coaguladas, como queso, coposas, pero aún fluibles

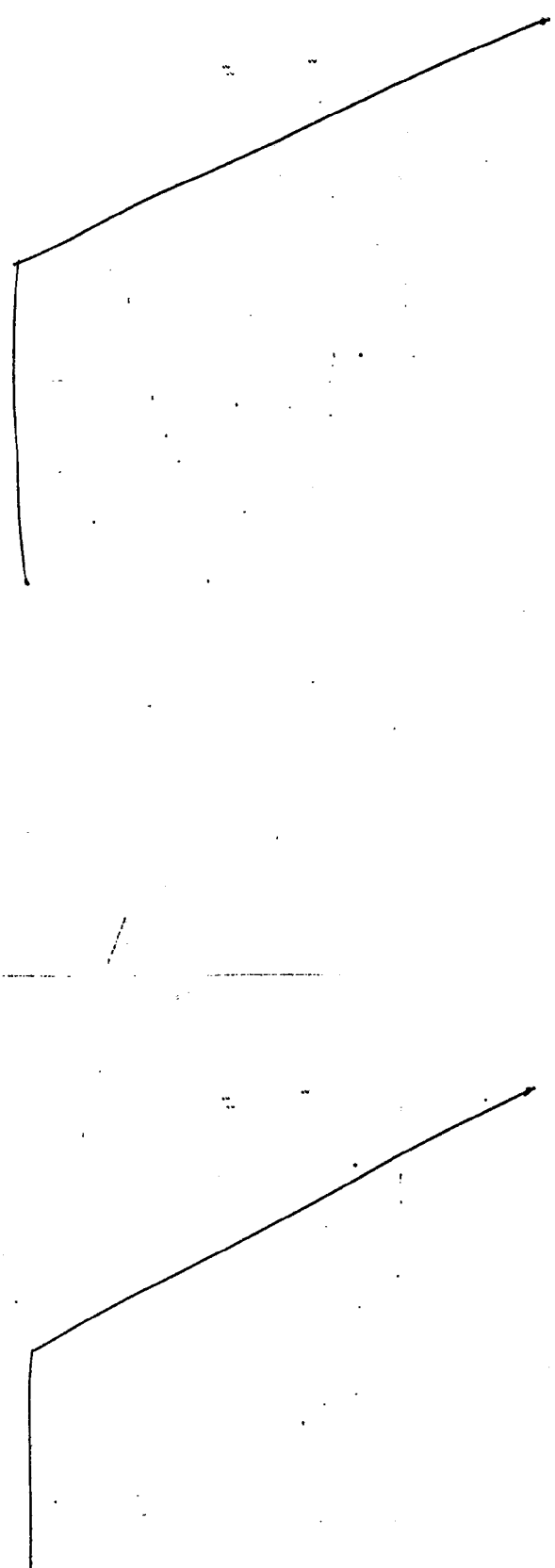
3: espesadas, cuajadas, solidificadas, casi no fluibles.

20 Desde el punto de vista de aplicación se considera positivo el aspecto  $V = 1$ , mientras los fenómenos de coagulación y espesamientos conducen a faltas de homogeneidad o bien a una manipulación dificultosa, y se evalúa en forma negativa.



1	2	3	4	5	6	7	8	9	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
D	D	D	Z	M	O	H	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	O	D	D	D	D	D
30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	15	30	15	30	15	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	40
Contenido de material de carga de la suspensión (%)																											
Tipo de estabilizador																											
Contenido de estabilizador de la suspensión (%)																											
Tipo de base																											
Grado de neutralización (%)																											
Temperatura de preparación OC																											
Enjuiciamiento																											
" " " "																											
" " " "																											
" " " "																											

\* La base agregada al preparado antes del material de carga.

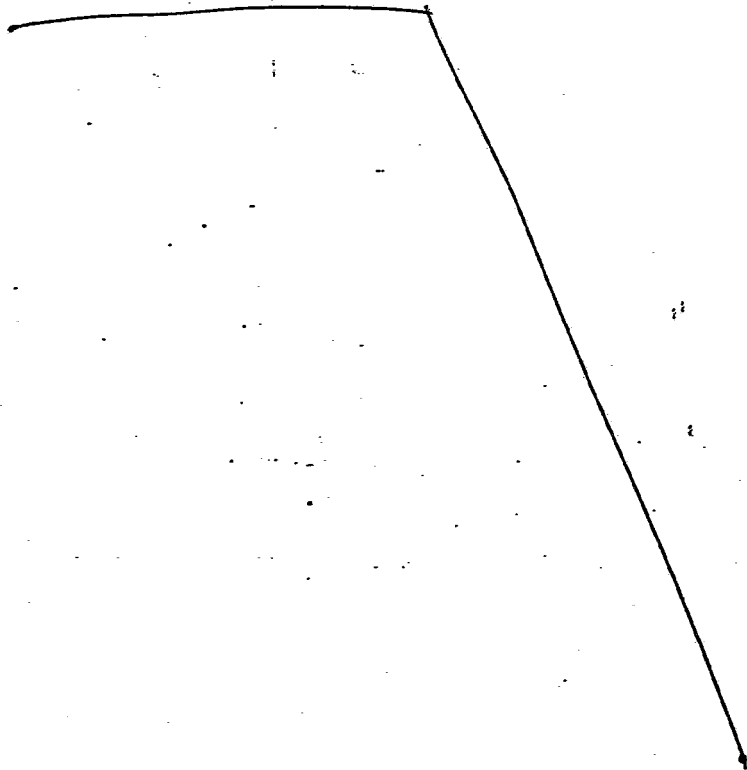


Ejemplo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	13	14	15	16	17	
Tipo de poliol	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	4	4	5	5	
Tipo de material de carga	D	D	D	Z	M	O	H	D	D	D	D	D	D	D	
Contenido de material de carga de la suspensión (%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	15	30	
Tipo de estabilizador	-	1/10/10	2/10/20	1/10/10	1/10/10	1/10/10	1/10/10	-	2/10/20	3/10/30	-	4/10/10	-	-	5/10/10
Contenido de estabilizador de la suspensión (%)	-	0,6	0,5	0,7	0,4	0,8	0,9	-	0,6	0,3	-	0,6	-	-	
Tipo de base	-	e	e	e	g	e	e	-	f	-	-	e	-	-	
Grado de neutralización (%)	-	10	100	80	50	100	30	-	50	-	-	85	-	-	
Temperatura de preparación °C	20	20	20	28	22	22	20	25	23	25	25	22	25	25	
Enjuiciamiento	S <sub>1</sub>	3	1	1	1	1	2	2	1	1	2	1	3	2	
"	S <sub>2</sub>	3	2	1	2	1	2	1	3	1	3	1	3	2	
"	Y	1-2	1	1	1	1	1	1-2	1	1	1-2	1	2	3	

← La base agregada al preparado antes del material de carga.



15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	0	D	D	D	D	D
30	15	30	15	30	15	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40
4/10 0,4	-	-	5/10/ 10	5/10/ 10	5/10/ 10	5/10/ 10	5/10/ 10	5/10/10	5/10/10	5/10/ 10	1/10/ 10	5/10/ 10	5/10/ 10	5/10/ 20	5/10/10
	-	-	1,2	0,5	1,2	0,5	0,5	0,5	1,5	0,75	0,3	0,5	0,55	0,75	0,75
c	-	-	-	-	1 x	c	b	a	a	h	c	d	e	c	c
8:	-	-	-	-	50	95	100	100	90	100	100	100	95	6	12
15	2:	25	25	23	23	23	23	23	23	22	20	20	20	26	26
1	3	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	3	2	2	1	1	1	1-2	1	1-2	1	1	1	1-2	1-2	1
1-2	1	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1



De los ejemplos resumidos en forma de tablas se desprende que los polímeros de injerto agregados según la presente invención en las proporciones cuantitativas reivindicadas tienen un efecto estabilizador destacado. La adición tanto de bases orgánicas como también inorgánicas como fines de neutralización no empeora el efecto estabilizador, más bien muestran la tendencia hacia una mejora. Se obtienen por lo tanto dispersiones estables según la presente invención cuyo contenido en grupos carboxilo se puede ajustar a las necesidades del procedimiento de poliadición de isocianato. A base de las dispersiones obtenidas según el ejemplo 26, 27 y 28 se indica a continuación el ejemplo de la elaboración a materiales sintéticos de poliuretano espumados.

33,3 partes de la dispersión en cada caso se diluyen con 66,7 partes de un poliéter obtenido por adición de 87 partes de óxido propilénico y 13 partes de óxido etilénico a trimetilolpropano, con un índice OH de 28.

Después se agregan rápidamente bajo agitación:

2,9 partes de agua

0,5 partes de diazabicyclooctano

0,8 partes de N-metilmorfolino

0,1 partes de bis-(N,N-dimetilaminoetil)-éter

0,03 partes de dilaurato de estañodibutílico y

1,1 partes de un estabilizador de espuma de poliétersiloxano comercial,

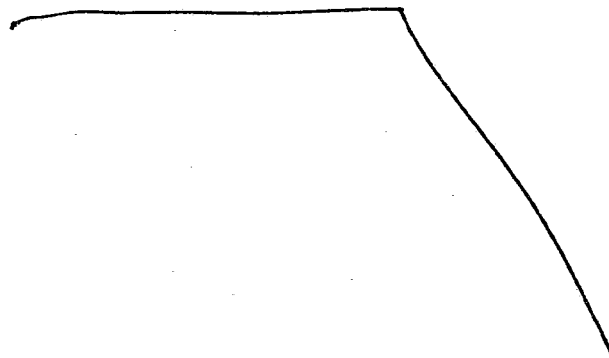
así como a continuación 36 partes de una mezcla con un contenido en NCO de un 44,5% de un 30% de toluilendiisocianato y 20% de un difenilmetandiisocianato en bruto comercial. La espumación se desarrolla sin problemas. La espuma obtenida tiene un peso específico de  $40 \text{ kg/m}^3$  y las siguientes propiedades

	Dispersión		
	26	27	28
mecánicas:			
Resistencia a la tracción (KPa)	140	135	140
Alargamiento a la rotura (%)	200	180	175
5 Resistencia a la compresión a un 40% (KPa)	3,6	3,7	3,7
Resto de deformación bajo presión a 90%, (%) (DIN 53.572)	14,0	14,2	14,4

10 Para la espumación de las dispersiones comparables, pero no neutralizadas, del ejemplo 13, 18 y 19 se ha de elevar la cantidad del estabilizador de silicona en aproximadamente un 25%, la cantidad del catalizador mixto básico en aproximadamente un 15% para obtener espumas comparables.

15 La buena relación entre alargamiento a la rotura y resistencia a la compresión permite obtener de las dispersiones de la presente invención, con reducido peso, unos materiales espumados para tapicería muy resistentes.

20 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

1.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, caracterizado porque se hacen reaccionar a) poliisocianatos con b) compuestos polihidroxílicos conteniendo materiales de carga así como, en caso dado, c) ulteriores compuestos polihidroxílicos de alto y/o de bajo peso molecular, o bien poliaminas, en caso dado en presencia de d) catalizadores, agentes de propulsión, estabilizadores y ulteriores aditivos en sí conocidos, empleándose como componente b) suspensiones estables al almacenamiento de 1) un 0,5 hasta 80% en peso (referido a la totalidad de la suspensión) de un material de carga inorgánico en 2) un 20 hasta 99,5% en peso, (referido a la totalidad de la suspensión) de compuestos polihidroxílicos con grupos hidroxilo enlazados en forma alifática o cicloalifática, conteniendo el componente poliol 2) como estabilizador un 0,05 hasta 10% en peso, referido a 1) + 2) de un copolímero de injerto que se ha obtenido por polimerización radical de (a) un 1 hasta 35% en peso, referido al polímero de injerto, de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, así como (b) un 0 hasta 60% en peso, referido al polímero de injerto, de ulteriores monómeros insaturados en presencia de un compuesto polihidroxílico, habiéndose neutralizado los grupos carboxilo del polímero de injerto total o parcialmente por bases orgánicas o inorgánicas.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos polihidroxílicos 2) se emplean poliéterpolioles.

