

9 MAY. 1964

P.- 26.023

A 75.179
Case 3.408 File W-62
PBW (LJR)



295457

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 18 de enero de 1964, con el nº 295.457

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURG PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

• UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UN PRODUCTO CELULAR DE POLIURETANO •

Esta invención se refiere a espumas de resinas de poliuretano resistentes a la llama, tales como las que han sido utilizadas como aislamiento térmico y para otras finalidades, y tiene una relación particular con la obtención de espumas de resinas de poliuretano retardadoras de la llama y baratas, las cuales son relativamente estables frente a la degradación química y retienen también su estabilidad dimensional incluso en condiciones de gran humedad en



el envejecimiento, estando caracterizadas, además, las espumas de esta invención por poder ser tratadas por métodos de producción directos o de una sola etapa.

Hasta ahora se ha reconocido que las espumas de resinas de poliuretano, tales como las que se obtienen por reacción en condiciones de formación de espuma, de una mezcla líquida de un compuesto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo por molécula y un compuesto que contiene dos o más grupos isocianato por molécula, son inflamables de manera perjudicial, aunque tienen muchas propiedades deseables y notablemente, un alto grado de resistencia a la transmisión del calor. Si se inflaman, soportarán frecuentemente la combustión incluso hasta ser completamente consumidas. En algunos casos, los carbones formados en la combustión de las espumas continuarán ardiendo como un carbón durante algún tiempo, incluso después de que el material ha cesado de llamear. Esto es cierto, especialmente, en aquellos casos en los que el componente de poliál es un polieterificado que resulta de la reacción de un hidrato de carbono, tal como sacarosa, con un óxido de alcoholeno.

Se ha sugerido para reducir la inflamabilidad de las espumas de resinas de poliuretano, la incorporación a éstas de ciertos compuestos orgánicos que contienen fósforo, o la adición de otros agentes que retardan la combustión. Aunque fue posible, de este modo, reducir la inflamabilidad de la resina de poliuretano celular, los productos resultantes eran todavía objetables por diversas razones. Por ejemplo, sus ingredientes tendían con frecuencia a ser de una escasa compatibilidad con otros componentes que toman parte en la formación de las resinas de poliuretano celu-



lares. Por lo tanto, los sistemas no llevan por si mismos a una producción directa o en una sola etapa, sino que, por lo general, era necesario o conveniente hacer reaccionar preliminarmente el componente isocianato con el componente polioliol, para obtener un cuasi-prepolímero que contenía una pluralidad (frecuentemente muchos) de grupos isocianato, junto con uno o más enlaces de uretano cuyo prepolímero era formulado con otros ingredientes, en una etapa subsiguiente, para obtener una mezcla espumable y curable, complicándose, así, el procedimiento. Otro grave defecto encontrado frecuentemente cuando se utilizaban las resinas para finalidades en las cuales estaban sometidas a la acción de la humedad, residía en la escasa estabilidad de las espumas. Al exponer las espumas a la humedad o a condiciones húmedas, tendían frecuentemente, dentro de un tiempo relativamente corto, a hincharse hasta un grado objetable y, además, incluso dejándolas secar completamente, su capacidad de resistencia a la inflamación era gravemente empeorada y, por lo demás, tendían a asumir un estado degradado.

En la Patente belga 603.736 se ha descrito la manera de reducir la inflamabilidad de las espumas de poliuretano, incorporando combinaciones sinérgicas de compuestos de fósforo, uno de los cuales era una poliamida de fosforilo, siendo otro de ellos un polioliol fosforado, pero la poliamida de fosforilo es relativamente cara de producir. Además, el componente de poliamida de fosforilo se obtiene, generalmente, en forma de un polvo, el cual era relativamente difícil de incorporar en la mezcla espumable. También es necesario, por lo general, hacer reaccionar el componente isocianato con una parte del polioliol para obtener el cuasi-prepolímero

295457



líquido anteriormente mencionado que contiene los grupos isocianato, siendo combinado seguidamente dicho cuasi-prepolímero con poliol, agente hinchador y otros ingredientes que se deseen añadir para obtener una espuma acabada.

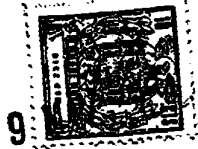
5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mediante cuyo uso se obtienen espumas de poliuretano retardadoras de la combustión mediante una técnica de una sola etapa o directa, sin que se requiera el efecto sinérgico de una poliamida fosforada.

10 Para cumplir el requerimiento de la parte (A) de esta invención, se ha descubierto ahora que los mismo polioles fosforados que han sido utilizados solamente sinérgicamente con las poliamidas fosforadas y los cuales no eran eficaces cuando se utilizaban aisladamente en las mezclas espumables previamente sugeridas, pueden ser utilizados, de hecho, con gran eficacia, en ciertas otras espumas de poliuretano sin poliamida fosforada. La clave de este éxito reside en el uso de poliol fosforado en combinación con cierta clase de poliisocianatos, a saber, uno de los que contienen de
15 2,3 a 6 grupos isocianato por molécula, no conteniendo esencialmente enlaces de uretano.

 Es sorprendente el que solamente este tipo de poliisocianato produzca buenas espumas retardadoras de la combustión, puesto que otros poliisocianatos polifuncionales, tales como
25 los prepolimeros que pueden tener gran número de funciones isocianato, tales como los comprendidos en una gama de 2,3 a 6, pero que tienen además enlaces de uretano, no producen espumas satisfactorias.

 Una característica de la nueva técnica es que cuando
30 los polioles fosforados se utilizan en las llamadas "andas

295457



patrón, en las que ciertos componentes de las espumas de poliuretano, tales como el poliol, el catalizador de formación de uretano, el emulsificante, el agente de hinchamiento y algunas veces otros, se integran en un paquete preformado o tanda patrón, a la cual puede ser añadido por el usuario el componente isocianato como paquete separado, para obtener una mezcla espumable completa, solo puede esperarse de dicha tanda patrón una vida limitada en almacén. Cuando está recientemente preparada se puede utilizar con gran eficacia, pero si se desea almacenar dicha tanda patrón durante períodos de semanas o meses, pierde su capacidad para un curado rápido y eficaz cuando se formula con el componente poliisocianato.

De acuerdo con un aspecto más de esta invención, se ha descubierto que las tandas patrón pueden ser estabilizadas con buen resultado, añadiéndoles ciertas aminas terciarias que contienen grupos hidroxialcohol.

De acuerdo con la presente invención se obtiene una mezcla espumable, en la que los componentes principales son:

(1) Un poliol que contiene por lo menos 4 grupos hidroxilo y, generalmente, 6, o mejor todavía, 8 grupos hidroxilo, consistiendo esencialmente las moléculas de dicho poliol en átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Este poliol es, preferiblemente, poliol poliesterificado que se forma por reacción de un glucósido o sacárido con un óxido de alcoholeno.

(2) Un compuesto de isocianato, por lo menos una parte esencial del cual contiene por lo menos 2,3 grupos isocianato por molécula, y

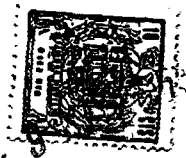
(3) Un componente de poliol que es un producto de oxial-



oscilación de un éster ácido de un alcohol monovalente o polivalente y un ácido que contiene el grupo fosforilo o tiofosforilo ($\rightarrow P=O$ ó $\rightarrow P=S$).

Estos productos de oxialcohilación de un éster ácido de un ácido que contiene un grupo $\rightarrow P=O$ ó $\rightarrow P=S$, han resultado ser relativamente baratos de producir. Además, cuando se utilizan con un compuesto de poliisocianato de una funcionalidad superior a 2, son altamente eficaces para favorecer las propiedades retardadoras del fuego en las espumas de resinas de poliuretano, incluso en cantidades relativamente pequeñas y en ausencia de una poliamida de fosforilo. Además, las espumas no absorben cantidades substanciales de agua y resistirán durante largos periodos de envejecimiento en húmedo sin perder sus propiedades retardadoras de la combustión ni otras características deseables. Como otra característica todavía deseable se ha descubierto que estas nuevas espumas son de una estructura celular excelente y de una buena resistencia mecánica y resistencia a la disgregación.

El segundo aspecto de esta invención se refiere a la estabilidad de las mezclas de polioles frente a los polioles que contienen fósforo descritos en esta invención, a los catalizadores para la formación de uretano, emulsificantes y agentes de hinchamiento halocarbonados, tales como Freon 11. Debe entenderse que la "estabilidad" está basada en la reactividad del catalizador como función del tiempo y de la temperatura de almacenamiento. Se ha observado que los catalizadores amínicos, así como los catalizadores de estaño orgánico, cuando están en contacto con el poliol fosforado en la mezcla reactiva, perderán su actividad, probablemente debido a una acción de formación de complejos con el poliol fosforado. Con

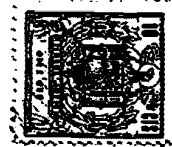


frecuencia, las tandas patrón que contienen los polioles fosforados de esta invención, las cuales forman espuma y se curan rápida y eficazmente cuando se les incorpora un poliisocianato, pierden su actividad después de un almacenamiento durante un corto tiempo, y las mezclas a las que se añaden se espuman y curan solo lenta e incompletamente. Se ha observado ahora que si se añaden polioles a las tandas patrón que contienen uno o más grupos amino terciarios en su molécula, se pueden obtener tandas patrón con buena estabilidad. Este fenómeno es sorprendente y no está completamente entendido.

Los diversos componentes de las mezclas espumables que se consideran en esta invención, serán tratados como unidades individuales.

El Componente Poliisocianato

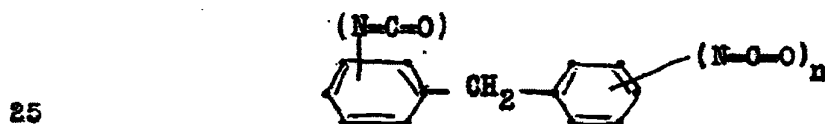
El componente poliisocianato utilizado para formar las espumas de esta invención, debe contener desde aproximadamente 2,3 hasta aproximadamente 6 grupos isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) por molécula. Estos valores constituyen manifiestamente valores medios dentro de la molécula. Indudablemente, algunas moléculas pueden contener solamente 2 grupos isocianato, mientras que otras pueden contener 4 ó 6. El promedio, en la mayor parte de los casos, caerá dentro del margen de 2,4 a 3,5 aproximadamente. Una característica del componente poliisocianato utilizado aquí es que no contiene ningún número apreciable de enlaces de uretano preformados ($\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_1$) en la molécula media. Por lo tanto, es substancialmente diferente de los llamados prepolímeros, los cuales aunque pueden contener algunas moléculas con 3 ó incluso más grupos isocianato, por mo-



lécua, se caracterizan por la presencia de estos enlaces en estas moléculas, formandose los enlaces por reacción de grupos hidroxilo del poliol con una parte de los grupos isocianato, de una manera conocida. Tales prepolímeros no son satisfactorios para utilizarlos en las espumas consideradas aquí.

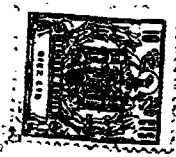
El componente poliisocianato empleado en la práctica de la presente invención, puede estar representado por la fórmula: $R - (-N=C=O)_x$, donde R es, generalmente, hidrocarburo y puede ser un hidrocarburo catenoide o del tipo de cadena, que comprende grupos metilo, etilo, propilo o aralcohilo en diversas disposiciones, y x es un número como se ha dicho anteriormente, que tiene un valor medio comprendido en un margen de aproximadamente 2,3 hasta aproximadamente 6, representando el número de grupos isocianato que reemplazan el hidrógeno en la parte de hidrocarburo de la molécula.

Ejemplos de tales compuestos de poliisocianato que pueden ser utilizados, comprenden diisocianato de difenilmetano, designado frecuentemente por razones de brevedad como MDI, el cual a pesar de su nombre tiene, en realidad, una funcionalidad de isocianato de aproximadamente 2,5, debiendo contener, por lo tanto, un número considerable de moléculas, tales como:

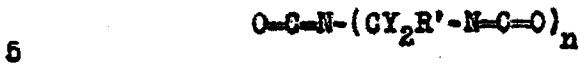


en la cual n tiene un valor de por lo menos 1,4. En algunos casos, n puede ser incluso 3. Los poliisocianatos ramificados adecuados que pueden ser utilizados como componentes poliisocianato en la práctica de esta invención; pueden ser también poliisocianatos de aralcohilo que corresponden a los de la

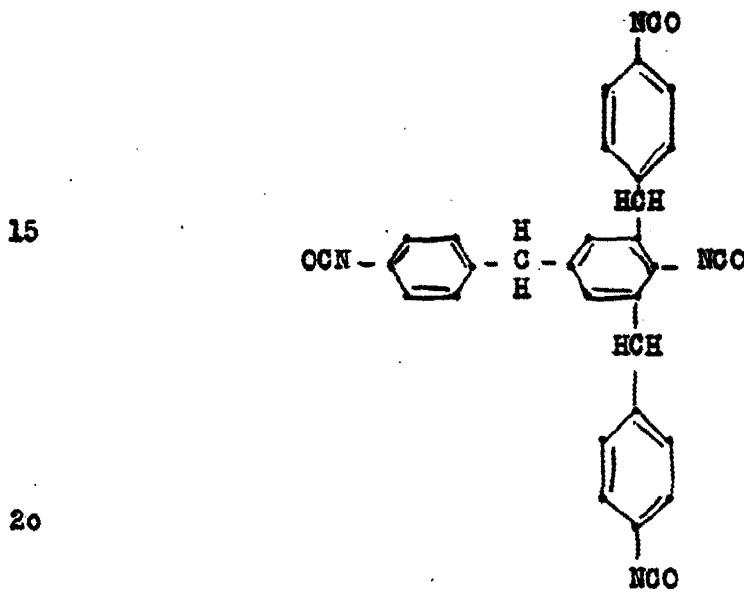
295457



patente de Estados Unidos número 2.683.730 de Seeger y otros.
 Estos compuestos de poliisocianato están representados por
 la fórmula general:



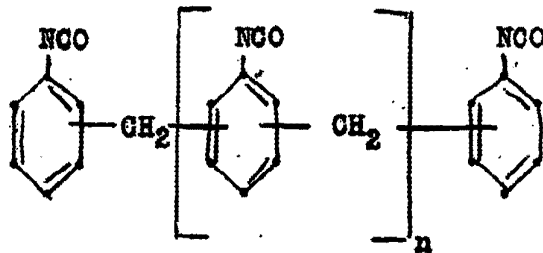
en la cual R y R' son radicales arileno, Y es un hidrogeno,
 un radical alcohilo o arilo, y n es un número que, de acuerdo
 con las disposiciones de la presente invención, debe estar
 en un margen de 1,3 a 3,5 ó 4. Uno de tales compuestos puede
 10 estar representado por la fórmula:



Métodos de preparar tales compuestos de isocianato se describen
 adecuadamente en la patente anteriormente mencionada.

Los compuestos de poliisocianatos de aralcoholo lineales en los que la parte de hidrocarburo de la molécula es lineal o de cadena recta y comprenden alternativamente grupos arilo y alcohileno, están representados por el material comercial vendido bajo la marca de PAPI. Estos compuestos pueden ser designados mediante la fórmula estructural:

25



5 en la que n es un número pequeño, por ejemplo de 1 a 4. El material se denomina "polifenilisocianato de polimetileno". El peso molecular medio está comprendido, generalmente, dentro de un margen de 380 a 400. El equivalente de isocianato es como máximo de 135 y la funcionalidad media es de aproximadamente 3 ó ligeramente superior. Puede considerarse, por lo

10 tanto, que n es, en promedio aproximadamente 1.

Otros compuestos de isocianato que están exentos de enlaces de uretano y de urea, los cuales son de una equivalencia de isocianato en exceso de 2,3 y los cuales pueden ser

15 utilizados, por lo tanto, en la práctica de la invención, comprenden trisocianato de 1,2,4-benceno; trisocianato de 1,2,2-buteno; trisocianato de 1,3,3-pentano; trisocianato de 1,2,4-butano; y trisocianato de trifenilmetano. Estos poliisocianatos pueden ser utilizados solos o en mezcla de unos

20 con otros o con alguna adición de un diisocianato, tal como diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilo, diisocianato de trifenilo, diisocianato de clorofenil-2,4, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de para-fenileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de

25 3,3'-metil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenileno, polifenilisocianato de polimetileno, y diisocianato de difenilmetano-4,4'. Actualmente, el compuesto de poliisocianato preferido comprende polifenilisocianato de polimetileno (PAPI), diisocianato de metileno (MDI), el cual, como se

30 ha explicado anteriormente, tiene, en realidad, una funcionalidad

295457



dad de isocianato de aproximadamente 2,5, conteniendo, por lo tanto, un número substancial de moléculas que contienen 3 o más grupos isocianato.

Estos componentes de poliisocianato se utilizan ventajosamente en un sistema llamado directo, en el cual se almacenan separadamente de los componentes del polirol, incluido el polirol fosforado, hasta que ha de formarse la espuma. El componente de poliisocianato se añade, seguidamente, a los otros componentes, los cuales pueden estar integrados, si se prefiere, en una mezcla de tanda patrón preformada que constituye lo que se denomina "paquete (B)", al cual se añade el componente de poliisocianato (A) tan rápidamente como sea practicable. Seguidamente, se deja que la mezcla forme espuma y cure. El total del poliisocianato se aproximará, generalmente, en equivalencia con respecto a los átomos de hidrógeno activos de la mezcla y estará representado, generalmente, por los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo.

El polirol fosforado retardador de llama

En la preparación de polirol fosforados que pueden ser utilizados sin la inclusión de amidas de fosforilo sinérgicas como agentes retardadores de la combustión en la formulación de las espumas de resinas de poliuretano, se prepara inicialmente un éster ácido de un oxiacido de fósforo y un alcohol monovalente o polivalente. Los esteres ácidos pueden ser preparados haciendo reaccionar un alcohol con ácido fosfórico mismo o, preferiblemente, con un anhídrido. El ácido preferido es el ácido orto-fosforico (H_3PO_4) o, mejor todavía, su anhídrido (P_2O_5). Sin embargo, la invención incluye también el uso de otros ácidos que contiene el grupo >P=O o sus an-



hidridos; estos incluyen:

5

Acido fosforoso (H_3PO_3)

Acido meta-fosfórico

Acido pirofosfórico

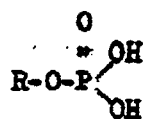
Acido isofosfórico

Acido polifosfórico

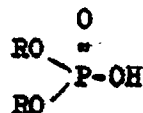
10 y los óxidos o anhídridos de éstos (cuando existan), estando representados por P_2O_5 , P_2O_4 y P_2O_3 . El ácido (o anhídrido) se hace reaccionar con el componente alcoholico de una manera convencional, para obtener un éster ácido que puede ser tanto el monoéster como el diéster, y que puede estar representado por las siguientes fórmulas:

15

(I)



(II)



20

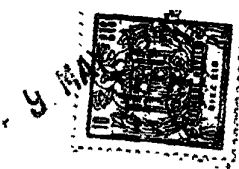
En las fórmulas precedentes, los grupos R son grupos alcohol, grupos hidroxialcohol, grupos alcoxialcohol, grupos hidroxialcoxialcohol, grupos aromáticos (benceno) o grupos hidroxibenceno, y pueden estar representados por etilo, metilo, propilo, isopropilo, isobutilo, butilo terciario o amilo. Será evidente que pueden incluirse tambien mezclas del monoéster y del diéster. Estos esteres contienen todavia uno o más grupos -OH del ácido fosfórico.

25

Los polioles fosforados pueden ser preparados tambien por interacción de mono-alcoholes y glicoles con ácido fosfórico, en vez de con pentóxido de fósforo. Esta reacción no

30

295457

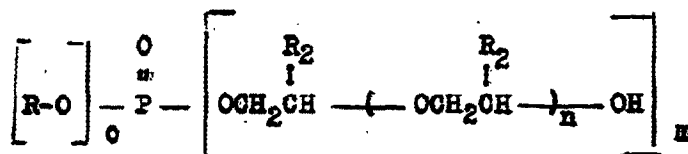


tiene lugar tan suavemente como con el pentóxido de fósforo y se obtienen esteres ácidos de fosfato más complejos.

Los esteres ácidos del alcohol y del ácido que contiene fósforo pueden reaccionar con moléculas de óxido de alcoholeno, que contienen cada una de ellas un grupo (preferiblemente único).



el cual puede denominarse un anillo oxirano. Los óxidos apropiados comprenden óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno (1,2 o 2,3) u óxido de estireno. Estos óxidos pueden reaccionar bajo presión con el éster ácido arriba descrito. Los productos de oxialcoholación resultantes pueden estar representados por la fórmula:



en la cual n es un número de 0 a 6, m es un número de 1 a 2, y o es un número de 1 a 2, siendo las sumas de los números o y m iguales a 3. R es el mismo que en las fórmulas (I) y (II), y R₂ es hidrogeno, -CH₃ o CH₂CH₃. Se observará que este material está terminado en cada una de las cadenas laterales de oxialcoholación por un grupo hidroxilo, de tal manera que el material contiene átomos de hidrogeno activos y está destinado a reaccionar con el componente poliisocianato para formar partes de las moléculas de poliuretano. El material será, generalmente, esencialmente neutro y tendrá un índice de hidroxilo en un margen de aproximadamente 150 hasta aproximadamente 400. La cantidad de óxido de alcoholeno utilizada en la

295457



oxialcoholación puede estar en un margen de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 12 moles por mol de éster ácido de ácido fosfórico.

En la evolución previa de la oxialcoholación relacionada con la preparación de los polioles fosforados, se pueden utilizar diversas realizaciones de aparato, por ejemplo, el éster ácido de ácido fosfórico puede estar contenido en un recipiente de reacción; tal como un matraz equipado con agitadores, controles de temperatura y una alimentación de óxido de alcoholeno o, preferiblemente, en un autoclave, en el cual se pueden controlar la temperatura de los componentes de la reacción y la velocidad de adición de óxido de alcoholeno.

El componente de la resina constituido por poliol no fosforado

Los polioles que consisten esencialmente en carbono, hidrogeno y oxígeno, que pueden ser empleados en la práctica de la presente invención, comprenden, preferiblemente, productos de oxialcoholación de un sacarido o glucósido, tal como sacarosa, fructosa, glucosa y sorbita, que contienen por lo menos 3 y, generalmente 6 a 8 grupos hidroxilo por molécula. Actualmente, la sacarosa constituye el poliol de partida preferido para la oxialcoholación, debido a su disponibilidad y bajo coste. Los productos de oxialcoholación tienen, generalmente, un índice de hidroxilo en un margen de aproximadamente 150 hasta aproximadamente 700. La oxialcoholación de glucósido o sacarido se efectúa, preferiblemente, con un compuesto de oxirano de peso molecular relativamente bajo que contiene solo un anillo de oxirano y que está representado por el óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Si se utiliza óxido de butileno puede ser tanto el

295457



isómero óxido 1,2 como el 2,3. Evidentemente, podrían ser utilizadas también para llevar a efecto la reacción, mezclas de los isómeros de óxido de 1,2 y 2,3-butileno. También puede utilizarse el óxido de estireno para satisfacer todos los re-
5 querimientos o una parte de ellos, de los compuestos de oxirano.

El óxido de alcoholeno o compuestos de oxirano puede ser empleado en una proporción en exceso de la equivalencia con respecto a los grupos hidroxilo del compuesto sacárido
10 que está siendo oxialcoholado. Por ejemplo, en el caso de la sacarosa, la proporción de óxido de alcoholeno está, preferiblemente, en un margen de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 moles por mol de sacarosa, de tal manera que por lo menos una parte de las cadenas éter formadas contenga una plurali-
15 dad de unidades oxialcoholo. La preparación de tales compuestos se describe con detalle en la patente belga nº 593.754. El método consiste, esencialmente, en disolver la sacarosa en una pequeña cantidad de agua, por ejemplo aproximadamente un
20 5 % hasta aproximadamente 17 % en agua, en un recipiente a presión, tal como un autoclave, y poner en contacto la solución resultante con el óxido de alcoholeno bajo presión, hasta haber obtenido un grado de oxialcoholación deseado. La reacción puede ser catalizada con una base, tal como hidróxido
25 sódico, carbonato sódico o acetato sódico, estando la cantidad de la misma dentro de un margen de aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 10 %. Cuando se completa la oxialcoholación, se puede eliminar por evaporación el agua y cualesquiera otros componentes volátiles presentes.

Los productos de poliol polieterificado de las referencias, se caracterizan por unas viscosidades en un margen
30



de aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 400.000 centipoises, índices de hidroxilo en un margen de aproximadamente 250 hasta aproximadamente 750, y pesos moleculares de aproximadamente 700 hasta aproximadamente 1800.

5 Un segundo método de oxialcoholar sacarosa se describe en la patente belga nº 603.358 . De acuerdo con el método descrito en esta última, la sacarosa se disuelve inicialmente en una pequeña cantidad de agua, como se describe en la patente primeramente mencionada, y, seguidamente, se oxialcoholo
10 la parcialmente, por ejemplo hasta el grado de que aproximadamente 6 moles de óxido de alcoholeno han reaccionado con los hidroxilos de la sacarosa, se elimina seguidamente el agua y se lleva a cabo una oxialcoholación posterior para obtener
15 cadenas laterales con una pluralidad de enlaces de éter, estando terminada cada una de las cadenas por un grupo hidroxilo.

En el caso de los polioles preferidos, a saber los productos de oxialcoholación de sacarosa, los polioles polieterificados pueden estar representados por la fórmula:

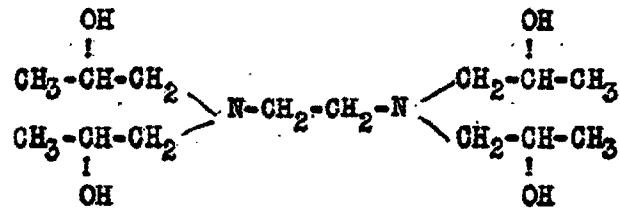


En la fórmula, R es -H o -CH₂, y n₁, n₂, n₃, n₄, n₅, n₆, n₇ y n₈ son números enteros de 0 a 8, estando sus sumas comprendidas en un margen de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 18, dependiendo del número de moléculas de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de 1,2-butileno introducidas. Los polioles polieterificados de sacarosa tendrán, normalmente, un índice de hidroxilo en un margen de aproximadamente 200 hasta aproximadamente 600.

Se pueden emplear técnicas similares en la oxialcoholación de otros sacáridos, tales como fructuosa, glucosa, o sorbita o mezclas de los mismos, tales como las que se representan en el azucar invertido, etc. También se puede utilizar almidón oxialcoholado o celulosa oxialcoholada. Como componente poliol en las espumas de esta invención, pueden ser utilizadas mezclas de sacarosa y glucosidos, tales como metil glucósido.

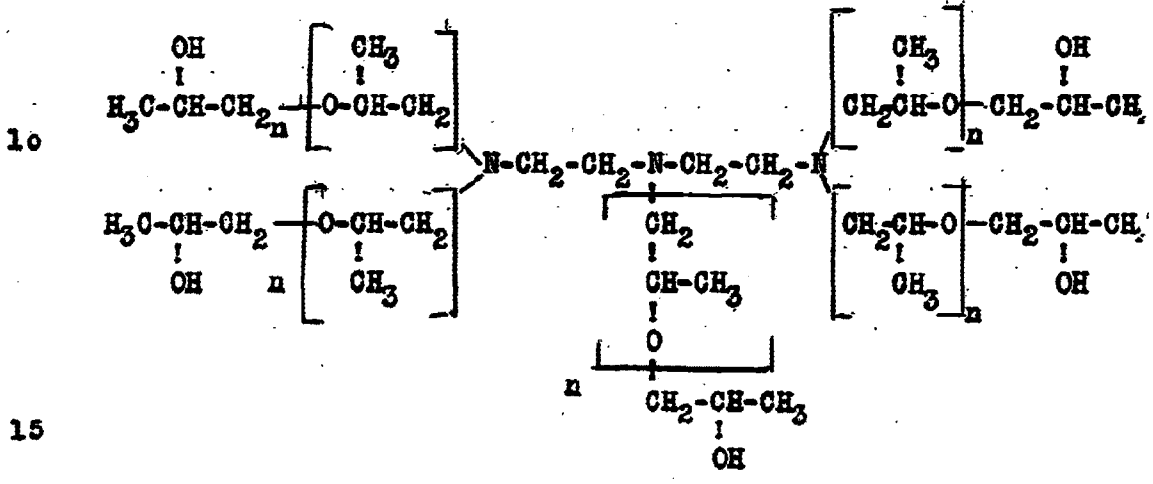
Polioles que contienen grupos amino terciarios

Los polioles que contienen grupos amino terciarios utilizados para dar estabilidad a las tandas patrón en la preparación de espumas de poliuretano retardadoras de la combustión, se preparan fácilmente mediante la reacción de óxidos de alcoholeno con aminas primarias, secundarias y terciarias. Si se hace reaccionar etileno diamina con óxido de propileno, se obtiene como resultado un material con la estructura:



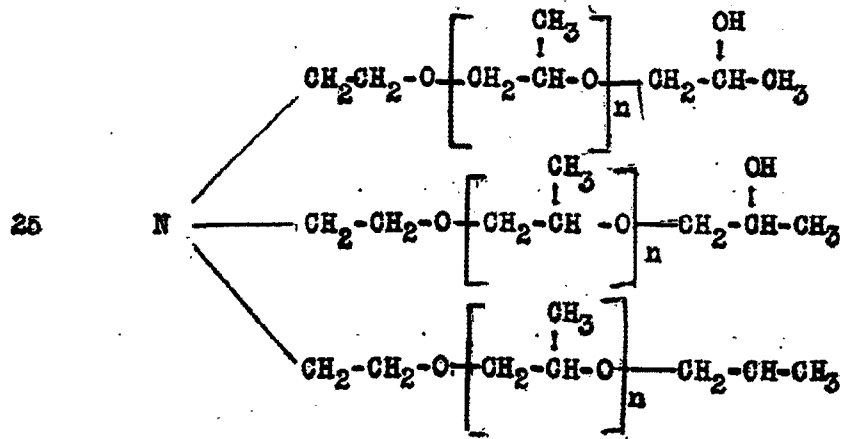
6 el cual es asequible comercialmente bajo la marca Quadrol.

La reacción de dietilenotriamina con óxido de propileno produce un material que se describe a continuación:



en la cual n es un número que puede ser de 0 hasta aproximadamente 5.

20 Haciendo reaccionar trietanolamina con óxido de propileno se produce una amina como la siguiente:



30 en la cual n es un número de 0 hasta aproximadamente 5.



polioles que contienen grupos amino terciarios tienen índices de hidroxilo en un margen entre 200 y 800. Los polioles pueden ser utilizados en cantidades de aproximadamente 3 por ciento hasta aproximadamente 60 por ciento en peso, basadas en la mezcla espumable total.

Catalizadores de la formación de uretano

Con el fin de formar enlaces de poliuretano entre el componente o componentes de poliol y el componente de poliisocianato en la reacción de formación de la resina, se prefiere, frecuentemente, incluir un material catalítico de formación de uretano. Los catalizadores apropiados, cuando se utilizan, comprenden:

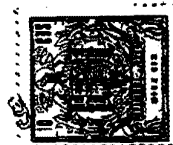
- Tetrametil guanidina
- Tetrametil-1,3-butanodiamina
- Trietilenodiamina (vendida como DABCO)
- Dimetiletanolamina

Igualmente pueden ser utilizados ésteres de estaño, tales como:

- Oleato estannoso
- Octoato estannoso
- Dialaurato de dibutil-estaño

y otros. En los casos en los que no se requieren grandes cantidades de polioles que contienen grupos aminoterciarios o en los que no se requiere una reacción rápida, se puede omitir el componente catalítico. Los catalizadores, si se emplean, se utilizan preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento hasta aproximadamente 5 por ciento en peso, basada en los componentes reactivos de la mezcla espumable.

30



Agentes de hinchamiento para la mezcla
formadora de poliuretano

Con el fin de que reaccionen con una parte de los grupos isocianato y generen, de este modo, dióxido de carbono in situ, se pueden incluir sistemas reconocidos para efectuar la liberación de un gas en la mezcla espumable en la que se puede emplear la mezcla formadora de poliuretano, por ejemplo, una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, aproximadamente 1 por ciento a aproximadamente 3 por ciento en peso, basado en los componentes reactivos de la mezcla espumable. Si se prefiere, se puede generar también dióxido de carbono separadamente batiéndolo con la mezcla espumable, o bien puede ser introducido en ella mediante presión o mediante una combinación de operaciones de batido y presión. Cuando se utiliza dióxido de carbono bajo una presión suficiente, se disuelve éste y, cuando se descarga la presión, se separa en forma de burbujas para obtener una espuma.

Un sistema preferido para la formación de espuma comprende la adición a la mezcla formadora de poliuretano, de un agente de hinchamiento, tal como un clorofluorocarbano representado por CCl_3F , CCl_2F_2 y otros de esta familia, los cuales pueden ser incorporados en solución en la mezcla formadora de poliuretano, dejándolos que se volatilicen para llevar a efecto el hinchamiento o formación de espuma mientras la mezcla se cura exotérmicamente.

Se pueden utilizar combinaciones de dióxido de carbono y clorofluorocarbano, por ejemplo, aproximadamente partes iguales en volumen de cada uno de ellos. Con frecuencia se prefiere enfriar la mezcla espumable o el componente de la misma a la cual se añade el agente de hinchamiento, para evitar la vo-

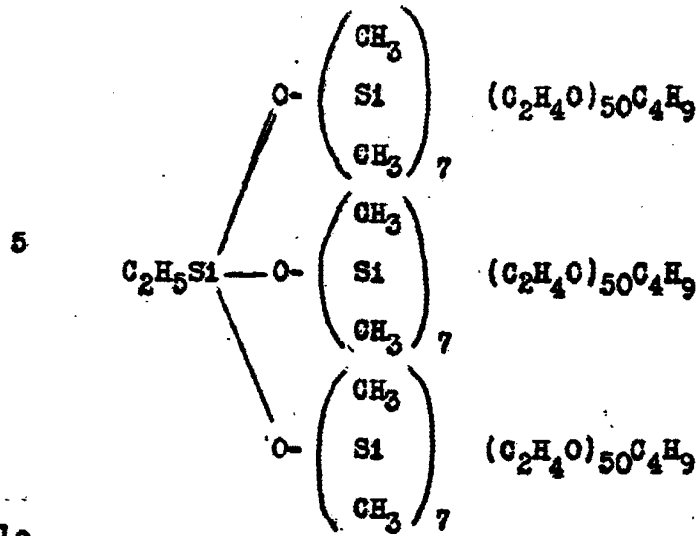


utilización prematura de este último. Se pueden utilizar para facilitar la formación de espuma, temperaturas de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 15,5° C en el líquido. Cuando se inicia la formación de uretano, la temperatura asciende
5 exotérmicamente hasta liberar el agente de hinchamiento antes de que la mezcla gelifique o se endurezca.

La cantidad de agente de hinchamiento utilizado dependerá de la densidad deseada en la espuma. Esta estará, generalmente, en un margen de aproximadamente 16 hasta aproximadamente
10 160 g por cm³, aunque para fines especiales pueden ser convenientes densidades más elevadas o incluso más bajas. En el caso de que el agente de hinchamiento sea un clorofluorocarbono, se puede utilizar desde aproximadamente un 5 por ciento hasta aproximadamente 40 por ciento en peso basado en la mezcla es-
15 pumable.

Agentes Auxiliares

Además de los componentes principales precedentes, la mezcla de reacción empleada para formar espumas de resina de
20 poliuretano pueden incluir, también, aditivos creados para favorecer la estabilidad y celularidad de las espumas obtenidas. Por ejemplo, se puede incluir una cantidad emulsificante, por ejemplo de aproximadamente 0,1 por ciento a 3 por ciento, de agentes tensioactivos, tales como los que se emplean habitualmente para la formación de espumas de poliure-
25 tano. Agentes tensioactivos apropiados comprenden las resinas líquidas de silicona, tales como Silicone 521. La Silicone 521 es aproximadamente de la fórmula:



(Patente de Estados Unidos número 3.034.996). Se pueden emplear otros agentes tensioactivos para favorecer la formación de espuma, incluidos los emulsificantes iónicos y no iónicos tales como Tween 20, el cual es el monolaurato de sorbitan y polioxietileno; Tween 40, el cual es el monopalmitato de sorbitan y polioxietileno; Triton X-100, el cual es isooctilfenil polioxi-etanol, y otros.

De igual manera se pueden añadir, opcionalmente, aditivos creados para aumentar la estabilidad de las espumas, siendo ejemplos de estos últimos materiales los éteres celulósicos, tales como metil celulosa, y los esteres tales como acetato y butirato de celulosa y otros, los cuales aumentan la tenacidad de las espumas durante las etapas iniciales antes de haber dado una oportunidad para reaccionar a los componentes formadores de resinas, para dar estructuras más rígidas.

De acuerdo con las disposiciones de esta invención, los reaccionantes pueden ser combinados todos ellos en una sola etapa, sin la formación intermedia de un compuesto denominado prepolímero del componente(s) de poliol y el poliisocianato.

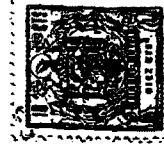
En la preparación de una espuma mediante esta técnica, es con-

295457



veniente mezclar los componentes de poliol polieterificado, el catalizador (si se utiliza alguno), el agente tensioactivo (si se utiliza alguno), los agentes emulsificantes y espesadores (si se utilizan), sin la adición del componente de poliisocianato. Tales mezclas, son, como es natural, relativamente estables en tanto que no está presente el componente poliisocianato. Después de la adición de este último componente, sin embargo, la mezcla se vuelve inmediatamente reactiva y formará espuma y se gelificará en seguida. Por lo tanto, el componente poliisocianato se mantiene en reserva hasta inmediatamente antes de que haya de llevarse a cabo la reacción de formación de espuma y curado. En otras palabras, la mezcla espumable se prepara en dos paquetes (A) y (B). El paquete (B) comprende el poliol y los agentes productores de la espuma, mientras que el poliisocianato constituye el paquete (A). En algunos casos, pueden estar incluidos también en el paquete (B) ciertos componentes que no son reactivos con respecto al poliisocianato.

A continuación se indican márgenes sugeridos de propiedades y proporciones de los varios componentes de las mezclas espumables.

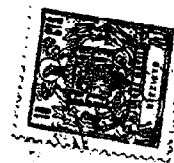


	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>
Poliol polieterificado (índice de hidroxilo)	300	750
Esteres hidroxifosforílicos (retardadores de la combustión) 3 %		20 %
5 Agente de hinchamiento (clorofluorocarbono)	5 %	20 %
Agente tensioactivo	0,00 5 %	3 %
Catalizador	0	3 %
	<u>Índice de poliisocianato/poliol</u>	
10 Poliisocianato	0,9	1,3

Se entenderá que los márgenes de proporciones precedentes son representativos. En algunos casos las proporciones pueden estar fuera de los límites precedentes.

15 El mezclado de los componentes de las composiciones espumables puede llevarse a cabo con diversos dispositivos agitadores, tales como un turbomezclador de tipo usual. La mezcla se introduce en un molde o se aplica sobre un soporte. La elevación de temperatura exotérmica en la mezcla es adecuada, generalmente, para coagular el agente de hinchamiento y curar la mezcla, pero si la consistencia de la espuma es
20 ligera, no se excluye la aplicación de calor adicional para acelerar el proceso.

Aunque frecuentemente es posible adquirir esterres ácidos de los ácidos que contienen fósforo como productos comerciales y hacerlos reaccionar seguidamente con óxido de alcoholeno para obtener un éster substancialmente neutro, se entenderá que algunos de éstos pueden no ser asequibles actualmente y, por esta razón, puede ser conveniente algunas veces para el usuario preparar los esterres ácidos en su propia instalación. Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de
25
30



esteres ácidos típicos de oxiaácidos de fósforo, los cuales pueden ser sometidos posteriormente a reacción con un óxido de alcoholeno para obtener esteres de hidroxifosforilo que pueden ser utilizados subsiguientemente como agentes retardadores de la combustión en las espumas de resina de poliuretano de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO A

Este ejemplo ilustra la oxialcoholación de un éster ácido de ácido fosfórico, en la cual el éster ácido empleado era el obtenido por reacción de una carga que comprendía

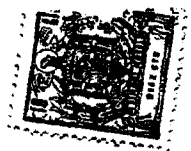
H_3PO_4	3,09 moles
P_2O_5	1,0 mol
Etilen glicol	2,68 moles

El índice de acidez del producto era 808 y el contenido de Fósforo era 27,68 por ciento.

Con el fin de formar un producto de oxialcoholación de este material, se preparó una carga que comprendía:

Ester ácido (como el descrito arriba)	950 gramos
Oxido de propileno	1840 gramos

en la reacción, se cargó el éster ácido en un reactor y se calentó hasta 65,5°C. El óxido de propileno se añadió a una velocidad para mantener una presión razonable en el sistema enfriándose el sistema para mantener una temperatura por debajo de unos 113,3°C. La reacción se continuó durante 6 horas y 48 minutos. El producto de reacción fue sometido a separación para eliminar cualquier óxido de propileno sin reaccionar. Se obtuvo un rendimiento de 2143 gramos, que tenían



las características siguientes:

Indice de acidez	3,25
Indice de hidroxilo	343,8
Contenido de fósforo	10,05 por dentro

5

EJEMPLO B

Este ejemplo es ilustrativo de la oxialcoholación del fosfato ácido obtenido por reacción de una mezcla que comprendía:

10	P_2O_5	1 mol
	Propilén glicol	1 mol
	n-butanol	1,82 moles

El índice de acidez de este producto era 535. Con el fin de formar un producto de oxialcoholación, se utilizó una carga total que comprendía:

15

Ester ácido	1050 gramos
Oxido de propileno	1212 gramos

El ester ácido fue introducido en un reactor, fue calentado hasta 65,5°C y se inició la adición de oxido de propileno.

20

La temperatura de reacción fue mantenida por debajo de unos 110°C y fue continuada durante un periodo de 3 horas y 36 minutos. La presión máxima durante la reacción fue de aproximadamente 2,24 kg/cm².

El producto crudo tenía un índice de acidez de 2,9.

25

Fue sometido a separación bajo vacío a una temperatura de hasta 100°C. Se obtuvo un producto de oxialcoholación que tenía las siguientes características:

Indice de acidez	0,3
Indice de hidroxilo	297,4
Contenido de fósforo	10,44 por ciento

30

287457

EJEMPLO C



De acuerdo con las disposiciones de este ejemplo, se preparó un éster ácido de etilenglicol y n-butanol preparado por reacción con pentóxido de fósforo, comprendiendo la carga:

Etilén glicol	1,26 moles (35,6 kg)
n-butanol	2,55 moles (84,9 kg)
pentóxido de fósforo	1,26 moles (81,7 kg)

Esta mezcla se hizo reaccionar para obtener 181,6 kg de un producto de las siguientes características:

Índice de acidez	516
Contenido de fósforo	19,4 por ciento

Seguidamente, una parte del éster ácido mixto resultante fue más oxialcoholado en el reactor, comprendiendo la carga total:

Ester ácido (como arriba)	32,2 kg
Oxido de propileno	32,01 kg

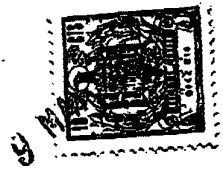
El producto resultante era de las características siguientes:

Índice de acidez	3,89
Índice de OH	295,6
Contenido de fósforo	10,85 por ciento

EJEMPLO D

El éster ácido de este ejemplo fue el fosfato ácido de mono-di-n-butilo obtenido por reacción de:

alcohol n-butílico	16,9 kg
Pentóxido de fósforo	8,1 kg



El pentóxido de fósforo fué incorporado en seis adicio-
 nes. El tiempo de reacción total fué de 4 horas y 52 minutos.
 El índice de acidez del éster resultante fué 464. Este éster
 ácido fué oxialcohilado seguidamente, comprendiendo la carga
 de reacción:

5

Fosfato ácido mono-di-n-butílico	20,7 kg
Oxido de propileno	18,8 kg.

El éster ácido fué calentado hasta una temperatura de
 65,5° C y el óxido de propileno fué añadido a una velocidad
 tal que permitiera el control de la reacción. El tiempo de
 reacción total fué de 6 horas, al cabo de las cuales la mez-
 ola fué sometida a separación a vacío para eliminar el óxido
 de propileno sin reaccionar. Se obtuvo un rendimiento final
 de 30 kg, teniendo el producto un índice de acidez de 0,17
 y un índice de OH de 278,5.

15

Las propiedades retardadoras de la combustión de este
 material utilizado en una espuma de una sola etapa con un po-
 liisocianato no uretánico que tenia una funcionalidad de iso-
 cianato por encima de aproximadamente 2,3, fueron muy buenas.

20

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la prepa-
 ración de esteres hidroxialcohilfosforílicos de bajo índice
 de acidez mediante una reacción de una sola etapa del óxido
 de alcohileno con el ácido fosfórico.

25

Estos tienen propiedades retardadoras de la combustión
 cuando se utilizan para la preparación de espumas de poliure-
 tano en las cuales el componente isocianato no es uretano y
 tiene una funcionalidad de 2,3 ó más. Sin embargo, las espu-
 mas son de una calidad inferior a la normal en otros aspectos,
 porque el volumen es escaso y permanecen pegajosas y sin cu-
 rar incluso durante largos periodos de tiempo.

30

295457



EJEMPLO E

Este ejemplo ilustra la preparación de un éster de ácido fosfórico por reacción de ácido orto-fosfórico con óxido de propileno, sin la reacción intermedia del ácido (o de su anhídrido) con un alcohol. De acuerdo con las disposiciones del presente ejemplo, se preparó una carga total que comprendía:

10	Acido fosfórico (85 por ciento)	228 gramos
	Oxido de propileno	1044 gramos

El ácido fosfórico fué cargado en un matraz de 4 bocas, de 3 litros de capacidad, equipado con un frasco cuentagotas, termómetro, un condensador de hielo seco o nieve carbónica, y un agitador. La temperatura se mantuvo por medio de un baño de agua dentro de un margen de aproximadamente 25° C a aproximadamente 32° C. El óxido de propileno fué añadido gota a gota, y la reacción fué continuada durante un periodo de aproximadamente 10 horas y 55 minutos. El producto de reacción fué sometido a separación para eliminar cualquier óxido de propileno sin reaccionar. El producto resultante fué obtenido con un rendimiento de 97,6 por ciento. El producto tenía las características siguientes:

25	Indice de hidroxilo	212
	Indice de acidez	2,41
	Contenido de fósforo	5,03 por ciento

La relación molar de óxido de alcoholeno a ácido fosfórico en el producto final, era de 9 a 1.

30



EJEMPLO F

Este ejemplo ilustra la preparación de un poliol fosforado-óxido de propileno por reacción de óxido de propileno con ácido fosfórico. La carga de reacción total comprendía:

Oxido de propileno	814 gramos
Acido fosfórico	228 gramos

La reacción fué llevada a efecto cargando el ácido fosfórico en un matraz de 4 bocas, de 2 litros de capacidad, equipado con un termometro, agitador, un condensador enfriado con hielo seco, y un frasco cuentagotas. La reacción fué efectuada sobre un baño de agua. La reacción fué llevada a cabo durante un periodo de aproximadamente 10 horas. El producto fué sometido a separación a vacío y tenia un índice de acidez de 60,18 y un índice de hidroxilo de 324,2.

EJEMPLO G

De acuerdo con este Ejemplo, se hizo reaccionar directamente óxido de propileno con ácido fosfórico para obtener un poliol fosforado sin la formación intermedia del éster ácido. De acuerdo con la reacción la carga total comprendía:

Acido fosfórico (85 por ciento)	228 gramos
Oxido de propileno	1044 gramos

El aparato empleado fué un matraz de reacción equipado con un agitador, un frasco cuentagotas y un condensador de hielo seco. El ácido fosfórico fué cargado en el matraz y el óxido de propileno se añadió gota a gota. La reacción fué continuada durante un periodo de 3 horas y 30 minutos. Al final de la



reacción, el producto del matraz fué purgado con gas inerte durante 2 horas y, seguidamente, fué sometido a separación a vacío para eliminar cualquier óxido de propileno sin reaccionar. Se obtuvo un rendimiento del 97 % de un producto que
 5 tenía las características siguientes:

Indice de hidroxilo	420,3
Indice de acidez	5,98

EJEMPLO 1

10

Sistema directo

De acuerdo con las disposiciones de este ejemplo, se preparó una serie de espumas de sistema directo a partir de un producto de reacción de sacarosa y un óxido de alcohileno que contenía 1 mol de sacarosa, 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno. El componente poliisocianato en este ejemplo comprendía un producto comercial vendido como Mondur MR, el cual es principalmente diisocianato de 4,4'-difenilmetano, pero tiene un contenido medio de grupos isocianato de aproximadamente 2,5 por molécula. El agente de
 15 formación de espuma fué el clorofluorocarbono comercial (CCl₃F) vendido como Freon 11. El catalizador empleado fué trietilenodiamina disuelta en una mezcla de polioles de sacarosa comercial preparados a partir de 1 mol de sacarosa, 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno.
 20 El emulsificante fué un emulsificante de silicona usual vendido comercialmente como L-5310. Podría ser reemplazado por otros emulsificantes, tales como los que se han descrito aquí. El emulsificante se empleó, en todos los casos, en una cantidad de 1 por ciento basada en la mezcla.

30

En todos los casos, el poliisocianato como paquete (A)

295457



fué llevado hasta una temperatura de unos 24° C, y los otros componentes como paquete (B) fueron llevados hasta una temperatura de 15,5° C con el fin de retener el agente de hinchamiento (CO_2). Los varios componentes fueron mezclados entre si para obtener una mezcla espumable sobre un turbomezclador usual, siendo el tiempo de mezclado de unos 15 segundos. En todos los casos, la mezcla fué espumada y curada sin calor extraño, y las muestras de la espuma fueron sometidas a envejecimiento en húmedo, siendo envejecido un grupo durante 1 semana, un segundo grupo durante 2 semanas y un tercer grupo durante 4 semanas, siendo la temperatura de envejecimiento de 70° C y siendo la humedad relativa en todos los casos substancialmente de 100 por cien. Las muestras fueron medidas al final de los ensayos de envejecimiento en húmedo, para determinar la expansión, observandose la decoloración. Seguidamente, fueron sometidas, además, a ensayos de retardo de la llama de acuerdo con las disposiciones de la ASTM-1692.59T.

Las composiciones y los resultados de los ensayos de cada una de las muestras, están tabuladas como sigue:



De los datos de la Tabla I, es evidente que en todos los casos las espumas eran de baja densidad. En cada uno de los casos, hubo solamente una ligera expansión de las muestras en el envejecimiento en húmedo. Las espumas fueron todas de una excelente resistencia a la llama, tanto antes como después del envejecimiento en húmedo durante periodos de 1, 2 y 4 semanas. En varios casos, las espumas en llamas se extinguieron por sí mismas más rápidamente después del envejecimiento en húmedo que antes. Esto es particularmente cierto para la espuma 4, en la cual la combustión cesó a los 37 segundos después de haber ardido 2,54 cm de las muestras. Después de un envejecimiento en húmedo de 1 semana, la llama se extinguió a los 28 segundos después de haber ardido 2,38 cm de la muestra. Al cabo de 2 semanas de envejecimiento en húmedo, la llama se extinguió a los 27 segundos después de haberse consumido solamente 2,06 cm de la muestra. Al cabo de 4 semanas de envejecimiento en húmedo, la muestra se extinguió por sí misma a los 26 segundos, habiéndose consumido solamente 2,06 cm de la muestra.

Estos resultados son notables en cuanto que las espumas de resinas de poliuretano formadas por los mismos ingredientes, pero sin el fosfato de hidroxialcoholo, se habrían quemado por completo una vez inflamadas.

Lo mismo es cierto para las espumas en las cuales el componente poliisocianato es un diisocianato o es un prepolímero que contiene un número substancial de enlaces de uretano como es un prepolímero, y el fosfato de hidroxialcoholo se utiliza simplemente como retardador de la llama.

Cuando se usa como retardador de la llama en esta última espuma, una combinación de fosforilamida, y un fosfato



de hidroxialcohilo, se obtiene un buen retardo inicial de la llama, pero las espumas no son tan buenas a este respecto después del envejecimiento en húmedo.

5 Las ventajas de este sistema directo en el cual se utilizó un fosfato de hidroxialcohilo preparado de acuerdo con este invención, en una espuma de poliuretano en la cual el componente poliisocianato estaba libre de enlaces uretano en comparación con un sistema prepolimero correspondiente, se demuestra mediante el siguiente ejemplo:

10

EJEMPLO 2

Sistema prepolimero

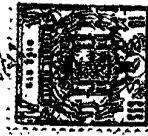
15 Este ejemplo es similar al Ejemplo 1, a excepción de que en este caso, el componente poliisocianato fué hecho reaccionar previamente con una parte del poliol de sacarosa para obtener un polímero denominado prepolimero, el cual, seguidamente, se hizo seguir reaccionando con poliol sacarosa añadido y con los otros constituyentes necesarios para preparar una espuma de poliuretano, para obtener una mezcla espumable.

20 El prepolimero era una mezcla de poliol polieterificado de sacarosa que comprendía 1 mol de sacarosa, 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno. El prepolimero comprendía 20 por ciento en peso de poliol polieterificado de sacarosa, basado en la mezcla que comprendía el prepolímero y 80 por ciento en peso de diisocianato de tolueno sobre una base similar. Los polioles fosforados, designados como "P. poliol" en la Tabla II, fueron respectivamente los de los Ejemplos D, C, A y B. El agente de hinchamiento era CCl_3F (Freon 11).

30

El modo de operación correspondía substancialmente al

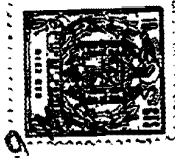
295457



del Ejemplo 1, a excepción de que el poliisocianato fué hecho reaccionar inicialmente con una parte del poliol para obtener un cuasi-prepolimero, el cual fué utilizado como paquete (A). Las muestras fueron mezcladas sobre un tubo
5 mezclador durante un periodo de 13 a 15 segundos . El tiempo de coagulación y el tiempo de consolidación, respectivamente, estaban comprendidos en un periodo de 18 a 20 segundos y 56 a 65 segundos.

Se dejó que los productos formaran espuma y curaran
10 exotérmicamente. Las propiedades iniciales de las espumas fueron buenas en todos los casos, siendo la estructura fina y uniforme y siendo las masas de peso ligero, resistentes y no desmenuzables. Se cortaron muestras de las masas espumadas y se envejecieron bajo una humedad del 100 por ciento
15 (E. H.) a 70° C durante periodos de 1 semana, 2 semanas y 4 semanas. Después del envejecimiento en húmedo descrito arriba, se sometieron seguidamente grupos de muestras a ensayos de combustión de acuerdo con las disposiciones de la ASTM 1692-59T. Se observaron los tiempos necesarios para
20 quemar longitudes de 127 mm. Los datos de las varias muestras están tabulados como sigue:

295457



Se observará que en el envejecimiento en húmedo, tuvo lugar una expansión substancial de las varias muestras. Como es natural, esto es objetable en condiciones en las que la espuma pueda estar expuesta a la humedad, como por ejemplo, en el aislamiento de un refrigerador o de otro aparato de almacenamiento en frío.

Se observará que, en todos los casos, las espumas se quemaron en 12,7 cm por lo menos y, aparentemente, habrían ardido hasta consumirse por completo en el ensayo de combustión. Hubo una aceleración substancial de la combustión cuando las muestras habían estado sometidas a los periodos de envejecimiento en húmedo más prolongados, como, por ejemplo, 2 semanas y 4 semanas. Se reconoció que las espumas de este tipo, en las cuales el componente poliisocianato es introducido como prepolimero del poliálcool polieterificado de sacarosa y el poliisocianato y que, por lo tanto, contenían enlaces éter, serían objetables debido a la pérdida de propiedades retardadoras de la llama cuando las espumas fueron expuestas a los efectos de la humedad durante periodos de tiempo substanciales.

EJEMPLO 3

Sistema de tanda patrón directa PAPI

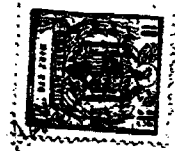
Este ejemplo es ilustrativo de la segunda característica de la invención, en la cual una tanda patrón estable que comprende poliálcool polieterificado, fosfato de hidroxialcoholo, estabilizador de hidroxialcoholo poliamina, agente de hinchamiento, catalizador de formación de uretano y emulsificante, fueron todos compuestos en una mezcla almacenable y estable, la cual puede ser vendida al fabricante de la espuma. Esta

295457



última, cuando esté lista para fabricar una espuma, precisa
solamente la adición del poliisocianato, libre de enlaces de
uretano y que tiene una funcionalidad de 2,3 a 6. Esta mez-
cla final formará espuma y curará sin calor añadido, para ob-
5 tener una espuma retardadora de la combustión. Este efecto
estabilizador se alcanza mediante la adición a la tanda patrón
de una hidroxialcoholamina de un índice de hidroxilo apropia-
do, por ejemplo de 150 a 700, obtenible por reacción de una
amina, tal como etilendiamina, dietileno-triamina, trietileno-
10 tetramina u otra polialcohol poliamina, con un óxido de alco-
hilo, tal como óxido de propileno, óxido de etileno u óxido
de butileno. Esta hidroxialcoholpoliamina es añadida a la
tanda patrón en una cantidad de aproximadamente 5 por ciento
a aproximadamente 60 por ciento en peso, basada en la mezcla
15 espumable. Cuando la hidroxialcoholpoliamina se utiliza en
una tanda patrón, tiene el efecto de conservar la actividad
del catalizador.

De acuerdo con las disposiciones de este ejemplo, el
componente poliisocianato era un producto comercial vendido
20 como PAPI, el cual es poliisocianato polietilénico, de una
funcionalidad de isocianato en exceso de 2,5 por molécula.
Podría ser reemplazada por otros poliisocianatos libres de
enlaces de uretano y con funcionalidad suficiente. La compo-
sición de la espuma era la de un sistema denominado directo,
25 en el cual el poliisocianato fué empleado como un componente
o paquete del sistema. Este componente fué mezclado con los
otros componentes para formar una mezcla espumable. En los
datos tabulados a continuación en este ejemplo, el poliiso-
cianato indica PAPI. El poliol de sacarosa era de 1 mol de
30 sacarosa, 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido



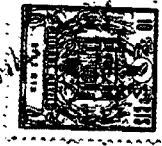
de etileno. Los polioles fosforados eran, respectivamente, los de los Ejemplos D, C, A y B. El agente tensioactivo era un agente tensioactivo de silicona comercial, el cual era soluble en la mezcla y fué vendido como L-5310.

5 El catalizador era una mezcla del poliol poliesterificado de sacarosa precedente (4 partes en peso) y DABCO (1 parte en peso). Este catalizador podría ser reemplazado por otro de los catalizadores descritos aquí, por ejemplo, catalizadores de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño, en una
10 cantidad de 0,1 por ciento a 5 por ciento en peso basada en la mezcla espumable final.

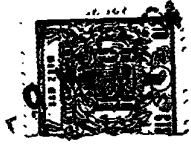
La tanda patrón que comprendía todos los componentes de la mezcla espumable a excepción del poliisocianato, podía ser almacenada y transportada como artículo comercial. Cuando
15 había de ser utilizada, era solamente necesario añadir poliisocianato libre de enlaces de poliuretano y agitar, por ejemplo, durante unos 15 segundos, sobre un turbomezclador.

Las mezclas espumables fueron espumadas y curadas sin calor extraño, y fueron cortadas en muestras que fueron sometidas a envejecimiento en húmedo durante periodos de 1 semana,
20 2 semanas y 4 semanas. Al cabo de este tiempo, se observaron el color y la tendencia de las muestras de espuma a expandirse bajo condiciones de envejecimiento en húmedo. Grupos adicionales de muestras, después de envejecimiento en húmedo,
25 fueron sometidos a ensayos de combustión de acuerdo con las disposiciones del ASTM-1692-59T.

Varios ejemplos de tales tandas patrón estabilizadas y las composiciones de espuma finales que incorporaban las mismas, así como los datos de ensayo de las espumas preparadas a partir de ellas, se presentan subsiguientemente en for-



ma de tabla (Tabla III).



Se observará de los datos de la Tabla III que las espumas obtenidas eran de buen aspecto y de buena estructura. Eras tambien de densidad baja pero al mismo tiempo eran resistentes y no desmenuzables. Las espumas eran tambien no pegajosas. Las espumas resistieron el envejecimiento en húmedo con solo una expansión ligera. Asimismo, las espumas después de envejecimiento en húmedo, incluso después de periodos máximos de tiempo (4 semanas), tenían todavía propiedades de extinción espontanea, con frecuencia de un lapso de solo unos pocos segundos de tiempo de combustión.

Los siguientes ensayos fueron llevados a cabo tambien para demostrar el efecto estabilizador del componente de hidroxialcohilamina sobre un sistema de tanda patrón que comprendia el poliol conteniendo fósforo, el poliol no fosforado y el catalizador de reacción de poliuretano.

Ensayo a (Control)

Este ensayo constituye un control, en el cual la tanda patrón que comprende los polioles y el catalizador de reacción de poliuretano, fué formulada sin el uso de una hidroxialcohilamina estabilizadora.

El componente de poliol no fosforado era esencialmente (89 partes) el producto de oxialcohilación de 1 mol de sacarosa, 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno, a los cuales habian sido añadidas 5 partes de trimetilolpropano y 6 partes del producto de oxialcohilación de trimetilolpropano y óxido de propileno, siendo dicho producto de oxialcohilación de un índice de hidroxilo de 740. El agente emulsificante que estaba incluido en la tanda patrón comprendia el agente tensioactivo a base de resina de sili-



cona líquida (L-5310) a que se ha hecho referencia anteriormente. El agente retardador de la combustión correspondía, substancialmente, al del Ejemplo D.

El catalizador comprendía una solución de 1 parte de amina terciaria (DABCO) en 4 partes de un disolvente, el cual era el producto de oxialcoholación de 1 mol de sacarosa, 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno. La tanda patrón comprendía:

	<u>Partes en peso</u>
10 Poliol no fosforado	75,5
Emulsificante (L-5310)	1
Poliol fosforado (retardador de la combustión)	15
Solución catalizadora	4
15 CCl_2F (agente de hinchamiento)	30

Una parte de esta tanda patrón de mezclado previo fué añadida, seguidamente, a la siguiente mezcla espumable:

	<u>Partes en peso</u>
20 Poliisocianato (PAPI) (a la temperatura ambiente)	100
Mezcla previa (a 15,5° C)	125,5

Los componentes fueron agitados y se vertieron en un molde, dejando que se formase espuma y que se consolidara. El tiempo de coagulación de la mezcla fué de 28 segundos y el tiempo de consolidación fué de 65 a 68 segundos. La composición que comprendía la tanda patrón no envejecida y el poliisocianato, proporcionó una buena espuma con una estructura celular fina.

Una segunda parte de la tanda patrón fué sometida a envejecimiento a 43° C durante 24 horas. La tanda patrón fué in-

295457



corporada, seguidamente, al mismo poliisocianato en las mismas proporciones, y la mezcla fué vertida en un molde. El tiempo de coagulación de esta mezcla fué de 130 a 140 segundos y la mezcla no se consolidó. Era evidente que esta mezcla no podría ser espumada y curada satisfactoriamente, y el producto fué desechado sin haber curado. La tanda patrón o mezcla previa era aparentemente inestable.

Ensayo b

Los componentes de la mezcla espumable de este ensayo, fueron los mismos que los del ensayo precedente, a excepción de que el componente de la tanda patrón estaba estabilizado con una hidroxialcohilpoliamina que era el producto de oxialcohilación de dietileno-triamina y óxido de propileno, con un índice de hidroxilo de 700, y vendida bajo la marca IA-700. La tanda patrón o mezcla previa comprendía:

	<u>Partes en peso</u>
Poliol no fosforado (el mismo que en el Ensayo a)	41,5
Poliol fosforado retardador de la combustión (el mismo que en Ejemplo D)	15
Hidroxialcohilamina (IA-700)	20
Emulsificante (L-5310)	1
CCl_3F (agente de hinchamiento)	32

Una parte de esta tanda patrón o mezcla previa fué incorporada al poliisocianato (Mondur MR) para obtener una composición espumable que comprendía:

	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>
Poliisocianato (Mondur MR)	100	24s C
Mezcla previa	109,5	15,5s C



Los componentes fueron agitados juntos y sometidos a formación de espuma y curado en seguida. Otras porciones fueron sometidas a envejecimiento a 43° C durante periodos variables, con el fin de determinar la estabilidad de las mezclas. Los

5 resultados obtenidos están tabulados como sigue:

<u>Envejecimiento de la tanda patrón</u>	<u>Tiempo de formación de espuma (segundos)</u>	<u>Tiempo de fraguado (segundos)</u>	<u>Observaciones</u>
No envejecida	45-50	84-87	Espuma buena, células finas.
17 horas	47-51	82-86	Espuma buena, células finas.
10 3 días	47-52	84-89	Espuma buena, células finas.
8 días	52	85-95	Espuma buena, células finas.
15 días	60	88-98	Espuma buena, células finas.
22 días	58-65	104-107	Espuma buena, células finas.
30 días	60-70	100-110	Espuma buena, células finas.
15 62 días	60-70	105-115	Espuma buena, células finas.

Los ensayos de envejecimiento para la tanda patrón fueron concluidos al cabo de 62 días, y las espumas eran todavía de buena estructura. Era evidente que la hidroxialcohil-
20 poliamina era un estabilizador altamente eficaz para los componentes de la tanda patrón.

Ensayo c

En una repetición del Ensayo b, se preparó una tanda
25 patrón que comprendía:



Partes en peso

	Poliol no fosforado (el mismo que en el Ensayo a)	41,5
	Hidroxicetilamina (LA-700)	20
5	Mezcla catalizadora (la misma que en el Ensayo a)	0,4
	Poliol fosforado retardador de la combustión (el mismo que en el Ejemplo S)	15
	Agente tensioactivo (L-5310)	1
	CCl ₃ F (agente de hinchamiento)	32

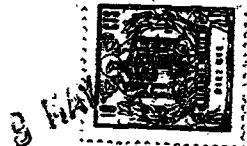
10 Una parte de esta tanda patrón fué compuesta para dar una mezcla espumable que comprendía:

	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>
Mondur MR	100	24° C
Tanda patrón no envejecida	109,9	15,5° C

15 Los dos componentes (tanda patrón y Mondur MR) fueron agitados juntos, fueron vertidos en un molde y fueron espumados.

Otras porciones de la misma tanda patrón fueron sometidas a envejecimiento a 43° C durante periodos variables. Las muestras envejecidas fueron formuladas seguidamente con poliisocianato (Mondur MR) de la manera siguiente, y las muestras fueron espumadas y curadas. Las características de las varias espumas están tabuladas como sigue:

	<u>Tiempo de envejecimiento de tanda patrón.</u>	<u>Tiempo de coagulación (segundos)</u>	<u>Tiempo de con solidación (segundos)</u>	<u>Observaciones</u>
25	No envejecida	35-40	60-62	Espuma buena
	1 día	35-40	67-71	Espuma buena
	3 días	37-43	72-77	Espuma buena
	25 días	52	89-93	Espuma buena



Ensayo d

En este ensayo, se preparó un componente de polioli mediante la oxialcoholación de una mezcla de sacarosa y trietanolamina, siendo las relaciones de las dos de 1 mol de sacarosa y 0,8 moles de trietanolamina. Los componentes fueron disueltos en una pequeña cantidad de agua que contenía hidróxido sódico como catalizador y, seguidamente, fueron sometidos a reacción con óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción de 13,5 moles de óxido de propileno y 5,1 moles de óxido de etileno. La oxialcoholación fué iniciada a una temperatura en el margen de unos 93 a unos 104° C. La oxialcoholación fué continuada hasta obtener un índice de hidroxilo de 456. Se preparó una tanda patrón a partir del producto de oxialcoholación resultante, comprendiendo dicha tanda patrón:

	<u>Partes en peso</u>
Poliol (conteniendo amina oxialcoholada)	82
Emulsificante (L-5310)	1,5
CCl ₃ F (agente de hinchamiento)	38,5
Catalizador (dilaurato de dibutil estaño)	0,05
Catalizador (dimetiletanolamina)	1,3

Esta mezcla fué compuesta con poliisocianato (PAPI) en una composición que comprendía:

Poliisocianato	100,0 gramos
Tanda patrón	138,55 gramos

Esta mezcla fué espumada y curada inmediatamente para obtener una buena espuma.

Otras porciones de tanda patrón fueron sometidas a en-



vejecimiento a 43° C durante periodos de tiempo variables y, seguidamente, fueron incorporadas a una mezcla espumable de la misma composición. Los resultados están tabulados como sigue:

Envejecimiento de la tanda patrón.	Tiempo de coagulación (segundos)	Tiempo de consolidación (segundos)	Observaciones
No envejecida	34-35	68-69	Buena espuma, células pequeñas.
4 días	48-52	90-92	Espuma buena, células pequeñas.
8 días	67-70	111-113	Espuma buena, células pequeñas.
4 semanas	65-75	110-120	Espuma buena, células pequeñas.

Era evidente que las tandas patrón en este ensayo tenían mucha mejor estabilidad que las del Ensayo a, en las cuales no se había empleado como estabilizador poliol conteniendo amina oxialcoholada.

Ensayo e

La tanda patrón de este ensayo comprendía:

Poliol no fosforado (el mismo que en el Ensayo D)	77 gramos
Emulsificante (L-5310)	1,5 gramos
Poliol fosforado retardador de la combustión	15 gramos
Hidroxialcoholamina (LA-475)	5 gramos
Catalizador (diáurato de dibutil estaño)	0,2 gramos
CO ₂ (agente de hinchamiento)	39 gramos

La hidroxialcoholamina proporcionó una mayor estabilidad de la tanda patrón que de la que se habría obtenido de otro modo.



Funcionó también como amina catalítica.

Para formar una mezcla espumable, se preparó una composición que comprendía:

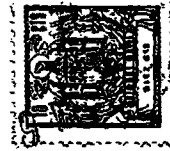
	<u>Partes en peso</u>
5	
	Poliisocianato (PAPI) 105
	Tanda patrón 137

Se preparó una muestra para formar una mezcla espumable antes de envejecer la tanda patrón, mientras que otras muestras de tanda patrón fueron sometidas a envejecimiento a 43° C durante periodos de tiempo variables y, seguidamente, las muestras de tanda patrón fueron incorporadas al poliisocianato, y las mezclas fueron sometidas a formación de espuma. Los resultados son como sigue:

15	<u>Tiempo de envejecimiento de tanda patrón</u>	<u>Tiempo de coagulación (segundos)</u>	<u>Tiempo de consolidación (segundos)</u>	<u>Observaciones</u>
	No envejecida	53	78	Espuma buena
	4 días	55	81-82	Espuma buena
	8 días	60	99-110	Espuma buena
20	4 semanas	60	100-110	Espuma buena

Era evidente que el uso del poliol no fosforado y de la hidroxialcohilamina (LA-475) actuó como estabilizador de la tanda patrón y fue eficaz para aumentar la duración en almacenamiento de dicha tanda patrón.

25 En las tandas patrón en las que se empleó como estabilizador hidroxialcoholpoliamina, una importante ventaja reside en el hecho de que la tanda patrón y el componente isocianato pueden ser aplicados como recubrimientos sobre una superficie mediante aplicación por pulverización. Las mezclas pulverizadas formarán seguidamente espuma y curarán in situ.



Está dentro del alcance de la invención emplear el fosfato de hidroxialcoholo y la hidroxialcoholpoliamina como únicos componentes del poliol en la tanda patrón.

EJEMPLO 4

5

Oxialcoholación directa de ácido fosfórico

De acuerdo con las disposiciones de este ejemplo, se utilizaron como agentes retardadores de la combustión, polioles fosforados que fueron los polioles obtenidos por reacción directa de ácido fosfórico o pentóxido de fósforo sin la formación preliminar de un éster por reacción de un componente alcohólico con ácido fosfórico o pentóxido de fósforo. El mezclado se efectuó mediante turbomezclador y el curado se realizó sin calor extraño.

15

Se observó que en este sistema las espumas eran muy difíciles de curar. Las muestras eran pegajosas incluso después de un periodo de 72 horas. Las espumas eran también de formación de espuma lenta, requiriéndose un tiempo de por lo menos 1000 segundos para que la espuma alcanzara la expansión máxima en cada caso. Las espumas exhibieron después de envejecimiento en húmedo, una tendencia a variar de dimensiones y a deformarse como resultado de tales variaciones. Las composiciones y su comportamiento como espumas están tabuladas como sigue:

20

295457



5 Todo o casi todo el contenido de poliol de la porción de tanda patrón estabilizada de una mezcla espumable, además del poliol fosforado, puede ser una hidroxialcohol poliamina o poliol amínico, tal como se describe en los ejemplos precedentes. Sin embargo, en la mayor parte de los casos se prefiere incluir algún poliol polieterificado no fosforado, tal como un producto de reacción de sacarosa y un óxido de alcoholeno.

10 Las espumas y tandas patrón que contienen un poliol amínico no requieren, frecuentemente, catalizador añadido de formación de uretano, debido a que el poliol mismo contiene grupos amino terciarios que catalizan eficazmente la reacción.

15 Se reconocerá también que como en el caso de los poliolos polieterificados de sacarosa, es factible el incluir un agente de hinchamiento, tal como un clorofluorocarbono, tanto en la tanda patrón como en el componente poliisocianato de la mezcla espumable. Por lo tanto, se pueden componer tandas patrón relativamente estables que comprenden como componentes esenciales:

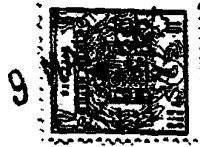
20

(1) Hidroxialcohol poliamina

(2) Poliol fosforado

25 Si se desea, se pueden incluir también en esta última tanda patrón o en el componente poliisocianato, emulsificantes, estabilizadores de la espuma y agentes auxiliares similares, pero no son esenciales. Cuando se mezcla una tanda patrón, con o sin poliol polieterificado no fosforado y con o sin catalizadores añadidos, tales como aminas terciarias o

30 compuestos de estaño orgánicos, tales como dilaurato de dibu-



til estado, con un poliisocianato orgánico libre de enlaces de uretano, se obtienen espumas utilizables.

EJEMPLO 5

5 De acuerdo con las disposiciones de este Ejemplo, el componente de poliol polieterificado de sacarosa del Ejemplo 3 puede ser reemplazado por una cantidad equivalente de poliol amínico, tal como LA-475 o LA-700 para obtener una tanda patrón relativamente estable, en la cual no haya ningún otro poliol no fosforado que el poliol amínico.

La última tanda patrón puede ser mezclada con una equivalencia de poliisocianato que tenga desde aproximadamente 2,3 hasta 6 grupos isocianato por molécula, tal como MDI ó PAPI, haciendola reaccionar mediante la técnica directa, para formar un producto celular utilizable.

Se reconocerá que los polioles amínicos pueden ser preparados por reacción de trietanolamina o amoniaco con un óxido de alcoholeno, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, para dar aminas terciarias que contienen grupos hidroxialcohol que tienen índices de hidroxilo en el margen de 150 a 700. Estos pueden ser utilizados para formar tandas patrón estables como en el Ejemplo 3, con o sin polioles añadidos consistentes esencialmente en carbono, hidrogeno y oxigeno.

De una manera similar, se pueden oxialcoholar aminas secundarias cíclicas, tales como piperacina, para dar polioles amínicos que pueden ser utilizados para estabilizar tandas patrón:

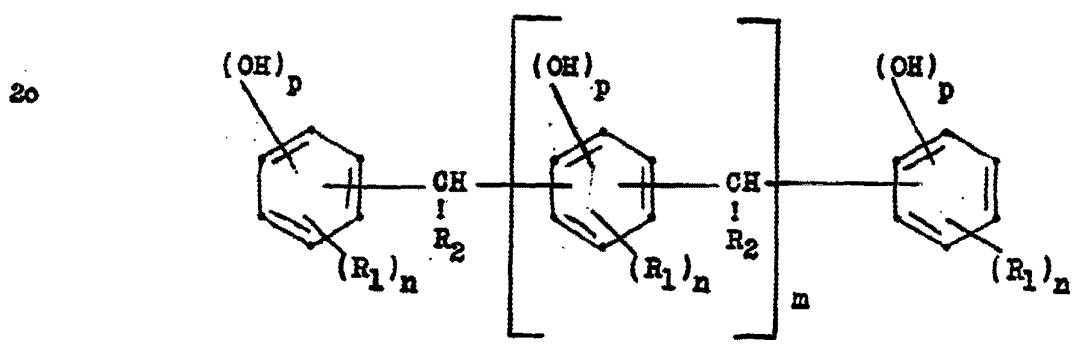
Desde el punto de vista de la estabilidad de las tandas patrón, es importante el componente poliol amínico. Sin embargo, si se han de utilizar pronto las tandas patrón para

295457



la preparación de una espuma, pueden ser preparadas sin el mismo, pudiendo ser mezcladas, a continuación, con el componente poliisocianato para obtener la mezcla espumable.

Aunque los alcoholes polivalentes, tales como los productos de oxialcohilación de la sacarosa como se describen aquí, constituyen polioles sin fósforo preferidos para ser utilizados en la formación de las espumas retardadoras de la combustión de esta invención, será evidente que se pueden utilizar también alcoholes polivalentes que sean productos de oxialcohilación de polifenoles o mezclas de polifenoles y alcoholes polivalentes. Los fenoles polivalentes que pueden ser utilizados de este modo, contendrán, por lo general, 3 o más anillos bencénicos hidroxisustituidos por molecula, entrelazados por 1 o más grupos alcoholilo. Vease a este respecto la patente belga número 631.119. Tales polifenoles pueden ser obtenidos por reacción de un aldehído o una cetona con un fenol. Estos pueden estar representados por las llamadas Novolacas, que tienen la fórmula



25 en la cual R_1 es un grupo seleccionado de hidrógeno y alcoholilo, R_2 es un grupo seleccionado de la clase consistente en hidrógeno o alcoholilo con menos de 5 átomos de carbono, p es un número de 1 a 3, n es un número de 0 a 3, y m es un número de 0 a 6. Otras moléculas pueden estar presentes, pero la estructura precedente es típica. Las resinas de Novolaca preferidas tienen una

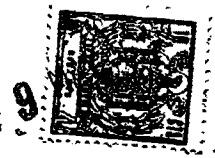
30



funcionalidad por molecula de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 6 ó 7, y un índice de hidroxilo de aproximadamente 200 a 600. Se pueden utilizar otros polifenoles.

Estos polifenoles pueden ser oxialcohilados con 1 a 4 moles aproximadamente por grupo hidroxilo de un óxido de alcoholeno que contiene de 2 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono por molécula, y que está representado por óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de n-butileno. La oxialcohilación puede ser llevada a efecto con un solo óxido de alcoholeno, o bien pueden ser mezclados antes de la oxialcohilación dos o más óxidos de alcoholeno, o bien el polifenol puede ser oxialcohilado con una parte de un óxido de alcoholeno y, seguidamente, con una parte de un segundo o incluso un tercer óxido de alcoholeno. Los alcoholes polivalentes resultantes contendrán, por tanto, grupos hidroxialcoholo unidos a los anillos bencenicos mediante enlaces de éter. Los restos alcoholenicos de los óxidos de alcoholeno estarán entrelazados en cadenas mediante enlaces de éter. La oxialcohilación de los polifenoles puede ser llevada a efecto en presencia de un catalizador, por ejemplo trimetanamina, trietanol amina, hidroxido sódico o hidróxido potásico. La cantidad puede ser de aproximadamente 1 por ciento a 100 por ciento, basada en los grupos -OH.

Si se desea, se pueden mezclar tambien productos de oxialcohilación de un polifenol con aproximadamente un 1 por ciento a 99 por ciento en peso de un poliol polieterificado de sacarosa como se ha descrito aquí. Los porcentajes están basados en los pesos combinados de los dos polioles. De igual manera, se pueden mezclar polifenoles o fenoles polieterificados parcialmente oxialcohilados, con una ~~sacarosa~~ ²⁹³⁴⁵⁷ parcial-



mente alcoholada, por ejemplo sacarosa oxialcoholada con aproximadamente 3 a 6 moles de óxido de etileno o de óxido de propileno, pero estando separados del agua hasta donde es practicable, y la mezcla puede ser más alcoholada, con el mismo óxido de alcoholeno, seguidamente, para obtener una mezcla que puede contener de 1 hasta 6 u 8 restos de óxido de alcoholeno en las cadenas laterales por grupo hidroxilo en los polioles.

Los fenoles oxialcoholados con o sin poliol no fosforado añadido, pueden ser compuestos con poliol fosforado retardador de la combustión, agentes de hinchamiento, catalizadores, etc, como se ha descrito hasta ahora respecto de los polioles de sacarosa, para obtener una mezcla espumable.

Los polioles polieterificados de sacarosa que contienen una baja proporción de grupos etileno o propileno por molécula, por ejemplo de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 6, pueden ser hechos reaccionar con pentóxido de fósforo o con ácido fosfórico para obtener esterres ácidos que pueden ser oxialcoholados, a continuación, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los esterres resultantes que contienen grupos $\rightarrow P=O$ que han reaccionado con ellos, pueden ser hinchados y hechos reaccionar con poliisocianatos, de acuerdo con las disposiciones de esta invención, para formar espumas de poliuretano.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de America el 7 de febrero de 1.963 con el número 256.845 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

295457



295457

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

12.- Un procedimiento para preparar un producto celular de poliuretano que comprende el hacer reaccionar una mezcla de (1) un poliol que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula y que consiste esencialmente en átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno (2) un poliisocianato orgánico y (3) un poliol que contiene fósforo, que es el producto de reacción de un óxido de alcoholeno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono por molécula con un ester de ácido, de un alcohol que contiene de 1 a 4 grupos hidroxilo por molécula y un ácido conteniendo un grupo fosforilo o tiofosforilo; (4) un catalizador para formación de uretano y (5) un agente hinchador; y dejar que la mezcla forme células y se vulcanice, teniendo el poliisocianato (2) usado aproximadamente de 2,3 a 6 grupos isocianato por molécula y no conteniendo esencialmente enlaces uretano.

29.- Un procedimiento según reivindicación 1, en que el poliol es el producto de reacción de un compuesto polihidroxilado que contiene aproximadamente de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con un óxido de alcoholeno; y en que el poliol que contiene fósforo es el producto de reacción de un óxido de alcoholeno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono por molécula con un ester de ácido de un oxiacido de fosforo o su anhídrido y el alcohol.

295457



3º.- Un procedimiento según reivindicación 2, en que el óxido de alcohileno usado en (1) contiene de 2 a 6 átomos de carbono por molécula.

4º.- Un procedimiento según reivindicaciones 2 ó 3, en que el poliol (1) tiene la fórmula I de la Memoria, en que R es -H ó -CH₃ y n₁, n₂, n₃, n₄, n₅, n₆, n₇ y n₈ son números enteros de 0 a 8, quedando su suma dentro del límite de 2 a 18.

5º.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la mezcla contiene un agente tensioactivo adaptado para mejorar la formación de espuma.

6º.- Un procedimiento según el punto 5, en el cual la mezcla comprende aproximadamente 5 % a aproximadamente 60 % en peso referido a la mezcla total del poliol (1), aproximadamente 3 % a aproximadamente 40 % en peso referido a la mezcla total del poliol fosforado (3), estando el poliisocianato (2) en equivalencia aproximada con respecto a los grupos hidroxilo en los polioles (1) (3), aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % en peso referido a la mezcla total del agente tensioactivo (6), aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % en peso referido a la mezcla total del catalizador (4) y aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 % en peso referido a la mezcla total del agente hinchador (5).

7º.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el agente hinchador (5) comprende un gas fijo no reactivo, tal como dióxido de carbono, y/o clorofluorcarbono volátil.

8º.- Un procedimiento para preparar una carga maestra estable para uso en la preparación de un producto esponjoso de poliuretano, preparandose el referido producto de poliure-

295457



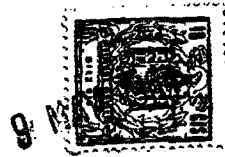
tanc mezclando la referida carga maestra con un poliisocianato sustancialmente libre de enlaces uretano y teniendo una funcionalidad de isocianato dentro de los límites entre 2,3 y 6 aproximadamente, en que la referida carga maestra se prepara mezclando juntamente un poliol (1), que es el producto de reacción de un compuesto polihidroxi que contiene de 3 a 8 grupos hidroxilo aproximadamente por molécula con un óxido de alcohileno; un poliol conteniendo fósforo (3), que es el producto de reacción de un óxido de alcohileno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono por molécula con un ester de ácido de un alcohol que contiene de 1 a 4 grupos hidróxilo por molécula y un ácido que contiene un grupo fosforilo o tiofosforilo; y un agente hinchador (5), caracterizado, por que la estabilidad de la referida carga maestra se logra por incorporación en ella de una hidroxialquilamina.

9^a.- Un procedimiento según reivindicación 8, en que la hidroxialquilamina es el producto de reacción de un óxido de alcohileno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono por molécula y una alquilmolinamina que contiene de 1 a 4 grupos alquilo, estando interconectados los grupos alquilo, cuando son varios, por los grupos amino.

10^a.- Un procedimiento según reivindicaciones 8 ó 9, que comprende el incluir un catalizador para la formación de uretano en la carga.

11^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende el incluir un agente tensioactivo (6) adaptado para mejorar la formación de espuma en la carga.

12^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en que el poliol (1) tiene la fórmula I,



en que R es -H ó CH_3 y $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7$ y n_8 son números enteros de 0 a 8, quedando su suma dentro de los límites de 2 a 16.

5 13a.- Un procedimiento de preparar un producto celular de poliuretano.

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

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

10

Madrid,

9 MAY. 1964

P. A.

Ministry of Elizabeth
Post Office

295457

mtr/.

TABLA I
Sistema directo (MDI)

Composición	Espuma 1	Espuma 2	Espuma 3	Espuma 4
Poliisocianato (Mondur MR)	45,4	45,40	45,40	45,40
Poliol de sacarosa	32,0	31,64	30,87	31,78
1/P. polioli (Ejemplo D)	9,17	9,17	9,17	9,17
2/P. polioli (Ejemplo G)	---	---	---	---
3/P. polioli (Ejemplo A)	---	---	---	---
4/P. polioli (Ejemplo B)	---	---	---	---
Emulsificante	0,454	0,454	4,54	4,54
2/Catalizador	1,59	1,59	1,59	1,59
3/Agente de hinchamiento	14,43	14,30	14,30	14,44
Tiempo para consolidación	25-26 segundos	27 segundos	27 segundos	25 segundos
Aspecto de la espuma	52-55 segundos	56-60 segundos	56-58 segundos	55-57 segundos
Estructura celular	Buena	Buena	Buena	Buena
Densidad, g/cm ³	0,0318	0,0318	0,0318	0,0310
Ensayo de combustión inicial	2,54 cm-38 seg. hasta la extinción de la llama	2,54 cm-36 seg. hasta la extinción de la llama	2,06 cm-35 seg. hasta extinción llama	2,54 cm-37 seg. hasta extinción llama
E.H. 1 semana a 70°C	2,54 cm-34 segundos hasta extinción llama	2,54 cm-24 seg. 2,7 cm-28 seg. hasta E.H. (st)	2,54 cm-22 seg. 3,2 cm-26 seg. E.H.	2,38 cm-28 seg. hasta extinción llama
E.H. 2 semanas a 70°C	2,54 cm-32 seg. hasta extinción llama	2,54 cm-26 seg. 3,17 cm-33 seg. E.H.	2,54 cm-28 seg. hasta extinción llama	2,05 cm-27 seg. hasta extinción llama
E.H. 4 semanas a 70°C	2,54 cm-23 seg. hasta extinción llama	2,54 cm-18 seg. 3,81 cm-27 seg. E.H.	2,54 cm-19 seg. 4,28 cm-27 seg. E.H.	2,06 cm-26 seg. hasta extinción llama

OBSERVACIONES

E.H. 1 semana a 70°C
E.H. 2 semanas a 70°C
E.H. 4 semanas a 70°C

- Envejecimiento en húmedo
- Extinción espontánea
- Fosfato de hidroxialcálico
- Trietanolamina (DABCO), 1 partes en peso disuelta en 4 partes en peso de un polioli politerificado con sacarosa (1 mol de sacarosa 11 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno).
- CO₂

3 Agente de hinchamiento

expansión 0,32 cm
expansión 0,32 cm
expansión 0,47 cm

expansión 0,79 cm
expansión 0,32 cm
expansión 0,47 cm

expansión 0,79 cm
expansión 0,32 cm
expansión 0,47 cm

24 134

205457



TABLA II

Sistema prepólimero

Composición	Espuma 1		Espuma 2		Espuma 3		Espuma 4	
	45,40 a 240C	22,23 a 240C	45,40 a 240C	32,46 a 240C	45,40 a 240C	32,46 a 240C	45,40 a 240C	32,46 a 240C
Prepólimero	9,08	9,08	9,08	9,08	9,08	9,08	9,08	9,08
P. poliol (Ejemplo D)	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59
P. poliol (Ejemplo C)	14,53	14,53	14,53	14,53	14,53	14,53	14,53	14,53
P. poliol (Ejemplo A)	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
P. poliol (Ejemplo B)	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Catalizador	Fina, uniforme	Fina, uniforme	Fina, uniforme	Fina, uniforme	Fina, uniforme	Fina, uniforme	Fina, uniforme	Fina, uniforme
Agente de hinchamiento	0,0644	0,062	0,062	0,062	0,062	0,062	0,062	0,062
Aspecto de la espuma	12,7 cm - 100 seg.	12,7 cm - 72 seg.	12,7 cm - 97 seg.	12,7 cm - 74 seg.	12,7 cm - 95 seg.	12,7 cm - 85 seg.	12,7 cm - 99 seg.	12,7 cm - 71 seg.
Color	12,7 cm - 54 seg.	12,7 cm - 54 seg.	12,7 cm - 59 seg.	12,7 cm - 59 seg.	12,7 cm - 54 seg.	12,7 cm - 54 seg.	12,7 cm - 54 seg.	12,7 cm - 49 seg.
Estructura celular	expansión 1,75 cm, decoloración ligera	expansión 1,91 cm, decoloración ligera	expansión 1,27 cm, decoloración ligera	expansión 2,54 cm, decoloración ligera a media	expansión 1,27 cm, decoloración ligera	expansión 1,75 cm, decoloración ligera a media	expansión 1,43 cm, decoloración ligera	expansión 2,22 cm, decoloración ligera a media
Densidad, g/cm ³	expansión 1,75 cm, decoloración final	expansión 1,75 cm, decoloración final	expansión 1,91 cm, decoloración media	expansión 1,91 cm, decoloración media	expansión 1,91 cm, decoloración media	expansión 1,91 cm, decoloración media	expansión 2,06 cm, decoloración considerable	expansión 2,06 cm, decoloración considerable
Ensayo de combustión inicial								
E.H. (+) 1 semana a 70°C								
E.H. 2 semanas a 70°C								
E.H. 4 semanas a 70°C								

OBSERVACIONES:

- (+) E.H. - Envejecimiento en húmedo para una humedad relativa del 100 por cien
- (s) Las muestras eran de 12,7 cm de longitud y fueron totalmente consumidas.

38 Pm

295457



SARLA III

Sistema directo PAPI (Estabilizado)

Composición	Espuma 1	Espuma 2	Espuma 3	Espuma 4
Polisacárido (PAPI)	45.4 a 24.90	45.4 a 24.8	45.4 a 24.8	45.4 a 24.8
Poliolefinas	24.85	24.74	24.7	24.74
Hidroxipropilcelulosa (-)	9.08	9.08	9.08	9.08
P. poliol (Ejemplo D)	---	---	---	---
P. poliol (Ejemplo G)	---	9.30	---	---
P. poliol (Ejemplo A)	---	---	15.5a C	---
P. poliol (Ejemplo B)	---	---	---	15.5a C
Emulsificante	0.45	0.45	0.45	0.31
Catalizador	1.59	1.59	1.59	0.45
Agente de hinchamiento	14.7	14.7	14.63	14.71
Tiempo de coagulación	26 segundos	25 segundos	22 segundos	22 segundos
Tiempo de consolidación	52 segundos	50 segundos	48 segundos	48 segundos
Aspecto de la espuma	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Color	Pardo claro	Pardo claro	Pardo claro	Pardo claro
Estructura celular	Fina	Fina	Fina	Fina
Resistencia	Resistente, no desmenuzable	Resistente, no desmenuzable	Resistente, no desmenuzable	Resistente, no desmenuzable
Densidad, g/cm ³	0.0318	0.0310	0.0304	0.0310
Esargo de combustión inicial	hasta extinción llama	2.54 cm - 33 seg. hasta extinción llama	2.54 cm - 36 seg. hasta extinción llama	2.54 cm - 34 seg. hasta extinción llama
E.H. (f) semana a 70a C	2.54 cm - 26 seg. 2.7 cm - 30 seg. E.E. (---)	2.54 cm - 27 seg. hasta extinción llama	2.54 cm - 22 seg. E.E. 3.2 cm - 27 seg. E.E.	2.38 cm - 28 seg. hasta extinción llama
E.H. 2 semanas a 70a C	2.54 cm - 24 seg. 3.2 cm - 30 seg. E.E.	2.54 cm - 27 seg. 2.7 cm - 32 seg. E.E.	2.54 cm - 20 seg. 3.61 cm - 31 seg. E.E.	2.54 cm - 23 seg. 3.2 cm - 32 seg. E.E.
E.H. 4 semanas a 70a C	2.54 cm - 25 seg. 3.2 cm - 30 seg. E.E.	2.54 cm - 24 seg. 3.2 cm - 30 seg. E.E.	2.54 cm - 21 seg. 3.65 cm - 28 seg. E.E.	2.54 cm - 19 seg. 3.33 cm - 30 seg. E.E.
OBSERVACIONES:				
E.H. 1 semana a 70a C	expansión 0.32 cm, deco- loración muy ligera	expansión 0.32 cm, deco- loración muy ligera	expansión 0.32 cm, deco- loración muy ligera	expansión 0.32 cm, deco- loración muy ligera
E.H. 2 semanas a 70a C	expansión 0.32 cm, deco- loración muy ligera	expansión 0.64 cm, deco- loración muy ligera	expansión 0.64 cm, deco- loración muy ligera	expansión 0.64 cm, deco- loración muy ligera

43 Rev

295457

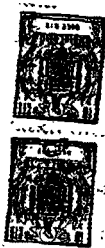


TABLA III (Continuación)

Composición	Espuma 1	Espuma 2	Espuma 3	Espuma 4
E.H. 4 semanas a 70°C	expansión 0,48 cm, decoloración ligera	expansión, 0,52 cm, de coloración muy ligera	expansión 0,49 cm, de coloración muy ligera	expansión, 0,64 cm, de coloración ligera
(-) Hidroxialcohilamina	Metilenoctriamina y óxido de propileno, índice de OH 475 (este componente es opcional para la propiedad retardadora de la llama, pero necesario para la estabilidad de la tanda patrón)			
(+) E.H.	Envejecimiento en húmedo para una humedad relativa del 100 por cien			
(--) E.H.	Extinción espontánea			
N	Tanda patrón			

44 Piv

295457



PARLA IV

Oxialcoholación directa de ácido fosfórico

Composición	Espuma 1	Espuma 2	Espuma 3	Espuma 4
Polisulfonato (NDI)	45,4 a 240C	45,4 a 240C	45,4 a 240C	45,4 a 240C
Poliol sacrosa	28,6	28,6	28,6	28,6
P. Poliol (Ejemplo E)	20,3	20,3	20,3	20,3
P. Poliol (Ejemplo F)	15,50C	15,50C	15,50C	15,50C
P. Poliol (Ejemplo G)	---	---	---	---
Catalizador	1,3 ml	1,3 ml	1,3 ml	1,3 ml
Agente tensioactivo	0,45	0,45	0,45	0,45
Agente de hinchamiento	14,5	14,5	14,5	14,5
Observaciones	Formación de espuma lenta, desarrollo máximo 1000 seg	Formación de espuma lenta, desarrollo máximo 2000 segundos	Formación de espuma lenta, desarrollo máximo 1000 segundos	Formación de espuma lenta, desarrollo máximo 1000 segundos
Aspecto inicial	Bueno, 2/3 del volumen normal	Bueno, 2/3 del volumen normal	Bueno, 2/3 del volumen normal	Bueno, 2/3 del volumen normal
CAS, 72 horas (+)	La espuma era pegajosa	La espuma era pegajosa	La espuma era pegajosa	La espuma era pegajosa
Densidad, g/cm ³	0,0372	0,0404	0,0337	0,0339
Ensayo de combustión inicial	2,54 cm - 28 seg. 4,4 cm - 51 seg. E.E. (-)	2,54 cm - 38 seg. 4,3 cm - 55 seg. E.E.	2,54 cm - 34 seg. 3,33 cm - 47 seg. E.E.	2,54 cm - 31 seg. 4,3 cm - 51 seg. E.E.
E.H. (-) 4 días a 70°C	parte intermedio, encoogimiento 0,16 cm 2,54 cm - 25 seg. 5,5 cm - 65 seg. E.E.	Pardo rojizo, encoogimiento 0,16 cm 2,54 cm - 26 seg. 5,87 cm - 65 seg. E.E.	Pardo rojizo oscuro, sin expansión, sin encoogimiento 2,54 cm - 29 seg. E.E. 9,05 cm - 81 seg. E.E.	Pardo intermedio, expansión 0,47 cm 2,54 cm - 22 seg. 5,87 cm - 57 seg. E.E.
E.H. 2 semanas a 70°C	Sin expansión 2,54 cm - 25 seg. 4,3 cm - 48 seg. E.E.	Sin expansión 2,54 cm - 28 seg. 3,96 cm - 52 seg. E.E.	Expansión 0,16 cm 2,54 cm - 27 seg. 4,3 cm - 38 seg. E.E.	Expansión 0,16 cm 2,54 cm - 27 seg. 3,2 cm - 37 seg.
E.H. 4 semanas a 70°C	Expansión 0,16 cm 2,54 cm - 19 seg. 5,98 cm - 71 seg. E.E.	Sin expansión 2,54 cm - 22 seg. 4,45 cm - 50 seg. E.E.	Sin expansión 2,54 cm - 28 seg. 3,2 cm - 39 seg. E.E.	Expansión 0,16 cm 2,54 cm - 25 seg. 5,72 cm - 58 seg. E.E.
E.H. 1 semana a 70°C	Pardo claro, encoogimiento 2-3%, deformación ligera	Pardo rojizo, encoogimiento 0-1%, deformación ligera	Pardo rojizo, encoogimiento 0-1%, deformación ligera	Decoloración ligera, expansión 2-3%, deformación ligera
E.H. 2 semanas a 70°C	Decoloración a rojizo medio, encoogimiento 2-3%, deformación ligera	Decoloración a rojizo oscuro, encoogimiento 1-2%, deformación ligera	Decoloración a rojizo oscuro, encoogimiento 0-2%, deformación ligera	Decoloración a pardo medio, expansión 1-3%, deformación ligera

54 A2

295457

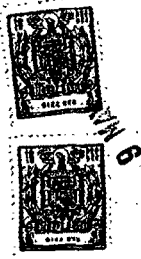


TABLA IV (Continuación)

Composición	Espuma 1
E.H. 4 semanas a 70°C	Decoloración oscura a medio, ennegrecimiento 1-2%, deformación ligera
(+) CTA	-- Curado a la temperatura ambiente durante 72 horas
(-) E.E.	-- Extinción espontánea
(--) E.H.	-- Envejecimiento en húmedo para una humedad relativa del 100 por cien

Espuma 2

Decoloración muy ligera, ennegrecimiento 1-2%, deformación ligera

Espuma 3

Decoloración muy oscura, ennegrecimiento 1-3%, deformación ligera

Espuma 4

Decoloración media, ennegrecimiento 0-2%, deformación ligera

55 Pvi

245457