

306520

17 FEB. 1965

P. 27.998.-

U.S. Serial 327.080



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 28 de Noviembre de 1964, con el nº 306.520

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ADUCTO"

La presente invención se refiere a aductos o productos de adición de epóxidos halogenados, con una mezcla de alcoholes polivalentes monoméricos, y al procedimiento para preparar estos aductos. La invención se refiere, también, a esponjas de poliuretano rígidas, flexibles y semirrígidas, preparadas a partir de dichos aductos.

Las esponjas de poliuretano rígidas han encontrado un uso amplio y variado en la industria. Por ejemplo, pueden ser utilizadas como materiales de alma o de refuerzo entre revestimientos de muchas y variadas composiciones. En la construc-

306520

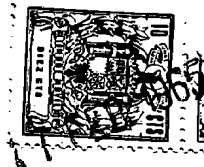


ción de aviones, la esponja puede ser encerrada entre revesti-
mientos de poliuretano reforzadas con fibras de vidrio o de alu-
minio para formar un conjunto que es rígido, resistente y, sin
embargo, notablemente ligero. Debido a sus excelentes propieda-
des eléctricas, las esponjas de poliuretano encerradas entre re-
vestimientos de poliuretano reforzadas con fibras de vidrio han
encontrado uso, también, en la construcción de cúpulas de radar.
Las esponjas de poliuretano tienen otra propiedad útil puesto
que desarrollan un alto grado de adherencia durante el proceso
de esponjamiento. Como resultado de ello, se adhieren a las pe-
lículas compuestas de materiales tan variados como metales, po-
liuretanos, cerámica, vidrio, etc. Los conjuntos resultantes del
tipo de emparedado se prestan bien para ser utilizados en cam-
pos tan diversos como las industrias de la construcción y de ais-
lamiento. Debido a sus excelentes propiedades aislantes, cuando
se hinchan o expanden con triclorofluorometano o con otros ha-
lohidrocarburos, han encontrado uso en el aislamiento de refri-
geradores, congeladores, vagones o camiones, vagones de mercan-
cías, etc.

Las esponjas de poliuretano flexibles y semirrígidas han
encontrado también un uso amplio y variado en la industria. Por
ejemplo, las esponjas flexibles pueden ser utilizadas como ma-
terial amortiguador, en muebles, en envases, en colchones, en
asientos de automóviles y en viseras, etc, y las esponjas semi-
rígidas pueden ser utilizadas en protecciones contra choques en
los automóviles y en envases, etc.

Hasta ahora, se han efectuado numerosos intentos para co-
municar a las esponjas de poliuretano propiedades retardadoras
de la combustión, en vista de las numerosas aplicaciones para
las que es conveniente una esponja de poliuretano retardadora

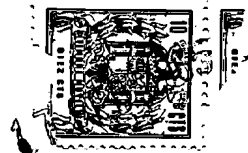
306520



de la combustión. Un método típico para comunicar propiedades retardadoras de la combustión a las esponjas de poliuretano, incluye el uso de aditivos retardadores de la combustión, tales como el trióxido de antimonio. Aunque estos procedimientos lo-
5 gran cierto grado de propiedades retardadoras de la combustión, los aditivos empleados no están combinados químicamente en la esponja, sino que están simplemente presentes en mezcla mecánica; por lo tanto, no se pueden obtener unas propiedades retardadoras de la combustión uniformes y permanentes. Las esponjas que
10 contienen aditivos tienen ciertas propiedades físicas indeseables. Por ejemplo, el trióxido de antimonio tiene tendencia a hacer quebradiza a la esponja. Además, la eficacia de los aditivos retardadores de la combustión se pierde progresivamente durante envejecimiento. Un problema adicional que presenta este tipo de esponja de poliuretano flexible es que la esponja se funde cuando se quema y la masa fundida es también inflamable, lo que puede dar como resultado una peligrosa propagación del fuego.

Más recientemente, se ha empleado en la preparación de esponjas de poliuretano retardadoras de la combustión, un aducto de un epóxido halogenado y un alcohol polivalente monomérico. Sin embargo, cuando para la preparación del aducto se emplea un alcohol tal como pentaeritrita que funde a 260°C, son necesarias temperaturas relativamente elevadas para llevar a efecto la reacción del alcohol o bien se requiere un disolvente inerte que debe ser eliminado posteriormente. Los gastos de explotación y los gastos de equipo de los procesos que emplean tales alcoholes, aumentan notablemente el coste de la preparación de esponjas a partir de estos aductos. No solamente se requiere una elevada
25 temperatura de trabajo, sino que la manipulación de la masa de
30

306520



reacción es difícil debido a la elevada viscosidad de los reaccionantes. Además, las esponjas preparadas a partir de los aductos resultantes no siempre tienen las propiedades deseadas.

5 El objeto principal de esta invención es proporcionar un nuevo aducto halogenado, apropiado para ser utilizado en la preparación de esponjas de poliuretano.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar como sustancia reaccionante un poliéter halogenado capaz de comunicar propiedades retardadoras de la combustión a las esponjas de poliuretano preparadas a partir de éste.

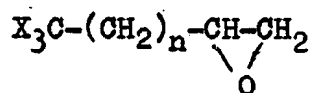
Otro objeto de la invención es proporcionar una esponja de poliuretano mejorada rígida, flexible o semirígida, que es retardadora de la combustión.

15 Todavía otro objeto de la invención es proporcionar un material intermedio para la preparación de esponjas de poliuretano, teniendo dicho material intermedio un elevado contenido de halógeno y un amplio margen de utilidad.

20 Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de materiales intermedios halogenados utilizables en la preparación de la esponja de poliuretano.

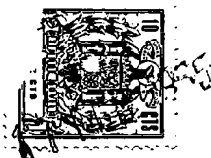
Estos y otros objetos de la invención se verán en la siguiente descripción detallada de la misma.

25 Los objetos precedentes se llevan a cabo haciendo reaccionar una mezcla de pentaeritrita y glicerina con un epóxido halogenado que tiene la fórmula estructural:



30 en la que X está seleccionado del grupo que consiste en cloro,

306520



fluor, bromo y mezclas de los mismos, y n es un entero de 0 a 5 inclusive, en presencia de una cantidad catalítica de un ácido de Lewis para obtener un producto de adición de la mezcla de alcohol y el epóxido. El aducto resultante es de naturaleza polimérica que contiene diversas cantidades de unidades del epóxido halogenado que dependen de las proporciones de reaccionantes empleadas. Los aductos resultantes de esta invención se utilizan para preparar esponjas de poliuretano retardadoras de la combustión por reacción con un isocianato orgánico de acuerdo con técnicas conocidas.

Los aductos de la presente invención se caracterizan por un amplio margen de utilidad. Pueden ser usados para la preparación de esponjas de poliuretano rígidas, flexibles o semirrígidas, que sean retardadoras de la combustión. Además, pueden ser utilizados en la preparación de resinas y elastómeros con propiedades retardadoras de la combustión, caracterizándose ambos por un elevado contenido de halógeno. Además, pueden ser usados para la preparación de lubricantes de extrema presión.

Algunos de los resultados inesperados obtenidos cuando se hace reaccionar la mezcla de polioles con el epóxido halogenado reaccionante de acuerdo con la técnica de la presente invención, son los siguientes:

1. En la reacción normal del óxido de etileno o de otro epóxido con un poliol, se emplea, generalmente, un catalizador básico. Sin embargo, un catalizador básico no efectúa la producción de ningún producto deseable cuando se emplea en la reacción entre los epóxidos halogenados de esta invención y la mezcla de alcoholes polivalentes monoméricos.

2. Los aductos son analíticamente puros y no requieren destilación ni cristalización para purificarlos. Este resultado

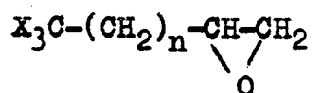
306520



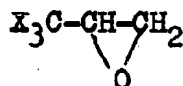
es particularmente sorprendente por el voluminoso grupo trihalometilo de epóxido, del cual sería de esperar que impidiera estéricamente la reacción.

3. Se pueden preparar esponjas rígidas de propiedades físicas excelentes, a partir de los nuevos aductos que tienen un índice de hidroxilo de un valor tan bajo como de 250. Como las esponjas rígidas requieren normalmente poliéteres que tengan un índice de hidroxilo en el margen de 400 a 550, se reduce substancialmente el consumo de isocianato orgánico y, por lo tanto, se reducen los gastos de explotación para la preparación de esponjas de poliuretano a partir de los nuevos aductos de esta invención.

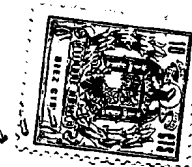
Los epóxidos halogenados empleados para la preparación de los nuevos aductos de la presente invención, son los 1,2-epóxidos halogenados que tienen la fórmula estructural siguiente:



en la que X está seleccionado del grupo que consiste en cloro, fluor, bromo y mezclas de los mismos, y n es un entero de 0 a 5 inclusive. Cuando n=0 los epóxidos halogenados empleados en la presente invención tienen la siguiente fórmula estructural:



en la que X es como se ha definido arriba. Se puede emplear convenientemente, cualquier compuesto que esté dentro de la fórmula estructural precedente. El epóxido preferido de acuerdo con la presente invención es el óxido de 4,4,4-triclorobutileno. Otros compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, el óxido de 3,3,3-tri-



cloropropileno, el óxido de 5,5,5-tricloropentileno, el óxido de 6,6,6-triclorohexileno, etc. Por razones de economía, se pueden emplear otros óxido de etileno y el óxido de propileno, para reemplazar una porción del epóxido halogenado. El epóxido halogenado debe contener por lo menos aproximadamente un 50 por ciento del epóxido total empleado, sobre una base molar, con el fin de que haya presente una suficiente cantidad de halógeno para comunicar propiedades retardadoras de la combustión a la esponja resultante.

El alcohol empleado como reaccionante de esta invención es una mezcla de pentaeritrita y glicerina en una relación molar comprendida entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:5 y, preferiblemente, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:2. Cuando la relación molar es inferior a 1:5 aproximadamente, hay presente una cantidad de pentaeritrita insuficiente para comunicar las propiedades deseables a la esponja resultante. Cuando la relación molar está en exceso de aproximadamente 5:1, hay presente una cantidad insuficiente de glicerina para disolver la pentaeritrita hasta el grado deseado.

Otras mezclas de alcoholes que proporcionan también resultados satisfactorios incluyen las siguientes:

Sorbita - glicerina

Trimetiloletano - pentaeritrita

Propilén glicol - glicerina

Pentaeritrita - sorbita

Sorbita - etilén glicol

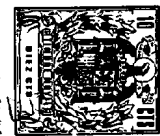
Tetraetilén glicol - glicerina

Pentaeritrita etoxilada, propoxilada - glicerina

Trimetilolpropano - glicerina

Agua - glicerina

306520



Hexanotriol - glicerina

Metil glucósido - glicerina

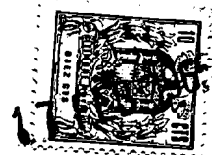
Manita - glicerina

Si se desea, se pueden utilizar juntos para la formación del
5 nuevo aducto, dos o más de cualquiera de los alcoholes monoméri-
cos.

El nuevo aducto de esta invención se prepara por reacción
de la mezcla de alcoholes anteriormente mencionada con el epóxi-
do halogenado, en proporciones suficientes para proporcionar un
10 aducto que tenga un índice de hidroxilo entre aproximadamente 30
y aproximadamente 800. Cuando la relación molar de pentaeritri-
ta a glicerina en la mezcla de alcoholes es de 1:1 aproxima-
mente, y se hace reaccionar un equivalente molar de esta mezcla
con aproximadamente 9,5 moles de óxido de triclorobutileno, el
15 índice de hidroxilo del aducto resultante es aproximadamente 200.
En condiciones similares, aproximadamente 7,7 moles del óxido
proporcionan un aducto que tiene un índice de hidroxilo de apro-
ximadamente 250, y aproximadamente 4,31 moles del óxido propor-
cionan un aducto que tiene un índice de hidroxilo de aproxima-
20 damente 400. Aumentando la proporción de pentaeritrita en la mez-
cla de alcoholes, se obtendrá como resultado, evidentemente, un
aducto que tiene un índice de hidroxilo superior para las mismas
proporciones del óxido. Se puede ver, también, que la proporción
de epóxido halogenado afecta también al índice de hidroxilo del
25 aducto resultante.

La temperatura de la reacción variará dependiendo de va-
rios factores, incluidos los reaccionantes empleados y las pro-
porciones de los mismos, el catalizador, la relación de catali-
zador a reaccionantes, y el tiempo de reacción. Generalmente,
30 sin embargo, la reacción se lleva a cabo en el margen de tempe-

306520



raturas entre aproximadamente 50 y aproximadamente 140°C. El tiempo de reacción variará dependiendo de varios factores, incluidos la temperatura de la reacción, los reaccionantes, la relación de los mismos, el catalizador y la cantidad del mismo.

5 Generalmente, sin embargo, se emplea un tiempo de reacción en el margen de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3 horas, pero, si se desea, se pueden emplear tiempos de reacción mayores o menores.

10 Con el fin de facilitar la reacción se puede emplear, a voluntad, un medio de reacción orgánico, no reactivo, tal como el éter dimetílico de dietilén glicol, xileno, dimetil formamida y el acetato del éter monoetílico de etilén glicol y similares.

15 La reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador ácido, tal como un catalizador de ácido de Lewis. Generalmente el ácido de Lewis se emplea en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 40 por ciento en peso de la mezcla de alcoholes. Se puede emplear cualquier ácido de Lewis, por ejemplo, trifluoruro de boro, eterato de trifluoruro de boro, 20 trifluoruro de boro, ácido fosfórico, tricloruro de boro, cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, cloruro férrico, arcillas ácidas, tales como arcilla Tonsil y mezclas de los mismos. Se pueden emplear otros ácidos, tales como ácido fosfórico, pero, generalmente, los ácidos de este tipo se consume en parte en la reacción y disminuye en parte su 25 efecto catalítico.

30 Los aductos de la presente invención son utilizables, especialmente, para la preparación de esponjas de poliuretano que tengan un elevado contenido de halógeno como parte de la estructura molecular. Se pueden usar para la preparación de esponjas de poliuretano rígidas, semirígidas, o flexibles. Cuando los

306520



17

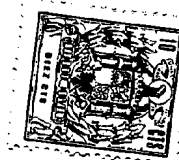
aductos de la presente invención se emplean para la preparación de esponjas de poliuretano rígidas, el índice de hidroxilo del aducto debe estar entre aproximadamente 150 y 800 y, preferiblemente, entre aproximadamente 225 y 350.

5 Cuando se emplean los polioles habituales para la preparación de esponjas de poliuretano rígidas, es necesario emplear un polirol que tenga un índice de hidroxilo de aproximadamente 400 a 550. Como la cantidad de isocianato orgánico consumida en la reacción aumenta directamente con el aumento del índice de hidroxilo, el uso del nuevo aducto de esta invención para la pre-
10 paración de esponjas rígidas da como resultado un importante ahorro en el coste del isocianato.

Para la preparación de esponjas semirígidas de poliuretano el índice de hidroxilo del aducto debe estar entre aproximada-
15 mente 75 y 200. Para la preparación de esponjas de poliuretano flexibles, el índice de hidroxilo debe estar entre aproximada- mente 30 y 60.

Para la preparación de las esponjas de poliuretano se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico. Este incluye diisocia-
20 natos, triisocianatos y poliisocianatos. Naturalmente, se prefieren los diisocianatos orgánicos debido a que se pueden adquirir en el comercio, especialmente las mezclas de isómeros de diisocianato de tolileno que se pueden adquirir en el comercio con facilidad. El isocianato más común que puede ser adquirido
25 es el diisocianato de tolileno, que es una mezcla de un 80 por ciento en peso de 2,4-diisocianato de tolileno y un 20% del isómero 2,6. Otros ejemplos típicos de isocianatos incluyen los siguientes, pero sin estar limitados a ellos: metileno-bis-(4-iso- cianato de fenilo), 4,4'-diisocianato de 3,3'-bitolileno, diiso-
30 cianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1,5-diisocianato de

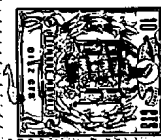
306520



5 naftaleno, diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de fe-
nileno, isocianato de polifenilén polimetileno, etc. La canti-
dad de isocianato empleada para la preparación de las esponjas
de poliuretano debe ser suficiente para proporcionar por lo me-
nos 0,7 de grupo NCO basado en el número de grupos hidroxilo
presentes en el sistema de reacción. Este incluye el número de
grupos hidroxilo presentes en el aducto de la presente invención,
el número de grupos hidroxilo de cualquier aditivo empleado, y
el número de grupos hidroxilo empleado en el agente de esponja-
10 miento. Se puede emplear convenientemente un exceso de compues-
to de isocianato; sin embargo, esto es generalmente indeseable
debido al alto coste de los compuestos de isocianato. Es prefe-
rible, por lo tanto, no emplear una cantidad mayor de aproxima-
damente 1,5 grupos NCO basado en el número de grupos hidroxilo
y, preferiblemente, entre aproximadamente 0,9 y 1,1 grupos NCO.

15 Las esponjas de poliuretano se preparan en presencia de
un agente espumante, catalizadores de la reacción y, preferible-
mente, una pequeña proporción de un agente tensioactivo. El agen-
te espumante empleado puede ser cualquiera de los conocidos como
utilizables para esta finalidad, tales como agua, hidrocarburos
20 halogenados, y sus mezclas. Los hidrocarburos halogenados típi-
cos incluyen, pero no están limitados a ellos, los siguientes:
monofluorotriclorometano, difluorodichlorometano, 1,1,2-tricloro-
1,2,2-trifluoroetano, cloruro de metileno, cloroformo y tetra-
25 cloruro de carbono. La cantidad de agente espumante empleada
puede variar dentro de una amplia gama. Generalmente, sin embar-
go, los hidrocarburos halogenados se emplean en una cantidad de
1 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del aducto de
la presente invención y, generalmente, se emplea el agua en una
30 cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso

306520



del aducto de la presente invención.

Las esponjas de poliuretano se preparan en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de la reacción. El catalizador empleado puede ser cualquiera de los catalizadores conocidos como utilizables para esta finalidad, o mezclas de los mismos, incluidas las aminas terciarias y las sales metálicas.

Las aminas terciarias típicas incluyen, pero no están limitadas a ellas, las siguientes: N-metil morfolina, N-hidroxi-etil morfolina, trietileno diamina, trietilamina y trimetilamina. Las sales metálicas típicas incluyen por ejemplo, las sales de antimonio, estaño y hierro, por ejemplo el dilaurato de dibutil-estano, el octoato estannoso, etc. Hablando en términos generales, el catalizador se emplea en una cantidad de 0,1 a 2,0 por ciento en peso, basada en el aducto de la presente invención.

Se pueden emplear diversos aditivos en la preparación de esponjas de poliuretano con el fin de lograr propiedades particulares. Son ejemplos de tales aditivos, pero no están limitados a ellos, los siguientes: ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, compuestos monohidroxilados, compuestos polihidroxilados, etc.

Se prefiere emplear en la preparación de los compuestos de poliuretano de la presente invención, cantidades menores de un agente tensioactivo con el fin de mejorar la estructura celular de la esponja de poliuretano. Son típicos de tales ejemplos de tensioactivos, los aceites y jabones de silicona. Generalmente, se emplean hasta 2 partes en peso del agente tensioactivo por cada 100 partes de aducto.

Se pueden emplear diversos aditivos que sirven para proporcionar diferentes propiedades, pudiéndose añadir, por ejemplo,

306520



cargas, tales como arcilla, sulfato cálcico o fosfato amónico, para rebajar el coste y mejorar las propiedades físicas. Para dar color se pueden añadir ingredientes tales como colantes, y para dar resistencia mecánica se puede añadir vidrio fibroso, asbesto o fibras sintéticas. Se pueden añadir, además, plastificantes, desodorantes y antioxidantes.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención más completamente, sin ninguna intención de que esté limitada a ellos. Todas las partes y porcentajes están dadas en peso, a menos que se especifique de otro modo.

EJEMPLO I

Se calentó glicerina (138 partes) en un reactor, mientras se añadían, con agitación, 204 partes de pentaeritrita. La mezcla se calentó hasta 140°C para llevar a efecto la disolución de la pentaeritrita. A la solución se añadió y mezcló eterato de trifluoruro de boro (2,4 partes). Subsiguientemente, se añadieron 6 partes de este catalizador en incrementos de 2 partes a intervalos de media hora aproximadamente. Seguidamente, se añadió gota a gota a los reaccionantes, durante un periodo de media hora, óxido de 4,4,4-triclorobutileno (300 partes). Se disminuyó la temperatura hasta 120°C y se continuó la adición de 4,4,4-triclorobutileno durante un total de 2 horas de tiempo de adición, durante cuyo periodo se añadieron 1968 partes del óxido. Se continuó el calentamiento durante una hora adicional, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 95 y 100°C. El producto resultante era de un color ámbar claro. El trifluoruro de boro y sus productos de descomposición, así como otros volátiles, fueron separados a 100°C durante una hora a una presión de aproximadamente 1 mm de mercurio. Se añadieron 20 partes de hidróxido

306520



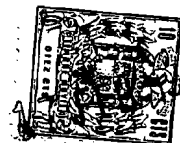
cálcio, se agitó y se sometió a rectificación durante 20 minutos adicionales a 100°C y a una presión de 1 mm de mercurio. Se mezclaron 20 partes de arcilla Atapulgita y 15 partes de auxiliar de la filtración Celite, y se filtro la mezcla bajo vacío. El análisis del aducto resultante de pentaeritrita, glicerina y óxido de 4,4,4-triclorobutileno, tenía un contenido de cloro del 50,7 por ciento, un pH de 4,4, un índice de hidroxilo de 246 mg KOH/g, y un índice de acidez de 1,9 mg KOH/g.

Cuatrocientas partes de este poliéter aducto de pentaeritrita, glicerina y óxido de butileno clorado, fueron introducidos en un vaso de papel. Al contenido de la cubeta se añadieron 7 partes de un emulsificante de aceite de silicona, 0,9 partes de dilaurato de dibutilestano y 0,75 partes de dimetil etanolamina, así como 160 partes de tricloromonofluorometano. Esta mezcla fue agitada considerablemente durante 15 segundos, se añadieron 165,6 partes de diisocianato de tolieno, se agitó la mezcla resultante durante unos segundos y, seguidamente, se vertió en una caja rectangular. Dieciseis segundos después de la adición del diisocianato, se observó que la mezcla se formaba en crema, y la espuma empezó a subir. En 85 segundos la subida de la espuma era completa. La temperatura más alta registrada durante la formación de la espuma fue de 108°C. La esponja resultante tenía unas excelentes propiedades físicas y de incombustibilidad, como se expone en lo que sigue en la Tabla II.

EJEMPLO II

Se calentaron glicerina (16,5 partes) y pentaeritrita (24,5 partes) en un reactor, agitando, junto con 5,1 partes de eterato de trifluoruro de boro. La mezcla fue calentada hasta 120°C. La pentaeritrita no parecía estar completamente disuelta,

306520



pero se inició la adición, gota a gota, de óxido de 4,4,4-tri-
clorobutileno (194 partes). Durante la primera hora del periodo
de adición, no hubo necesidad de calentar, siendo suficiente la
exotermicidad de la reacción para mantener una temperatura de
5 100 a 120°C. Subsiguientemente, se requirió el calentamiento.
La adición de óxido de 4,4,4-triclorobutileno requirió un total
de 2 3/4 horas. Se continuó el calentamiento durante una hora adi-
cional y durante media hora a unos 95°C. El producto resultante
era de color émbar claro. Se añadió benceno, el cual efectuó la
10 precipitación de un sólido blanco que era pentaeritrita sin reac-
cionar. Este sólido (8 partes) fué separado, se mezcló el filtra-
do con solución acuosa de carbonato sódico y se separó la capa
orgánica y se secó sobre un desecante sólido. El desecante fué
separado por filtración y el benceno fue separado del líquido
15 por evaporación súbita para obtener un producto de color émbar
claro (170,5 partes). Este era equivalente a un rendimiento real
o efectivo de aproximadamente un 72 por ciento. Basado en la
pentaeritrita consumida, este producto representó un rendimien-
to real o efectivo de aproximadamente un 75 por ciento. El aná-
20 lisis químico del nuevo aducto mostró un índice de hidroxilo de
274 mg KOH/g, un índice de acidez de 1,2 mg KOH/g y un contenido
de cloro del 49 por ciento.

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo I para preparar
una espuma empleando la proporción de ingredientes expuesta en
25 la Tabla I, que produjo una esponja que tenía las propiedades
indicadas en la Tabla II.

EJEMPLO III

Se calentaron glicerina (55,3 partes) y pentaeritrita
30 (81,7 partes) en un reactor, con agitación, junto con 1,7 partes

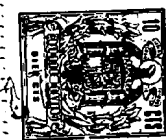
306520



de eterato de trifluoruro de boro. La mezcla se calentó hasta
130°C. Se interrumpió el calentamiento. Se inició la adición gota
a gota de 631 partes de óxido de 4,4,4-triclorobutileno y la ad-
ción se efectuó a tal velocidad que le mantuvo la temperatura de
5 aproximadamente 125°C sin un calentamiento exterior, a excepción
de que 45 minutos después de iniciada la adición de óxido de
4,4,4-triclorobutileno, se añadieron 1,1 partes de eterato de
trifluoruro de boro, lo que originó un brusco aumento de la tem-
peratura hasta 150°C. Un baño de agua y hielo enfrió ésta hasta
10 130°C en 4 minutos. La adición de óxido de 4,4,4-triclorobuti-
leno fue terminada en un plazo de 2 1/2 horas. Diez minutos más
tarde se añadieron 1,4 partes de eterato de trifluoruro de boro
y de nuevo se produjo un brusco aumento de hasta una temperatura
de 135°C. El tiempo de calentamiento fue de una hora a unos 125°C,
15 una vez terminada la adición de óxido de 4,4,4-triclorobutileno.
El producto resultante era de color ámbar claro. Se añadieron 3
partes de carbonato sódico y 10 partes de agua, se calentó la mez-
cla y se agitó durante 30 minutos. Diez partes alícuotas del pro-
ducto fueron disueltas en 30 partes de isopropanol y 20 partes
20 de agua, encontrándose que el pH era de 9,7 (el cual se conoce,
comúnmente, como "pH aparente en isopropanol-agua").

Se añadieron a la mezcla de reacción una parte de ácido fos-
fórico del 85 por ciento y 5 partes de agua, y el conjunto se ca-
lentó y agitó a unos 100°C, se rectificó seguidamente a 100°C, y
25 se filtró. El pH aparente del filtrado fue de 4,7. Se añadieron
diez partes de hidróxido cálcico seco y se filtró. El pH del pro-
ducto fue de 7,2. Se obtuvieron 680 partes de un producto de co-
lor ámbar pálido, que equivalían a un rendimiento del 88 por cien-
to. El análisis del nuevo aducto mostró un índice de hidroxilo de
30 264 mg KOH/g, y un índice de acidez de 2,2 mg KOH/g, y un conte-

306520



nido de cloro del 50 por ciento. Las características de las esponjas preparadas a partir de este nuevo aducto se muestran en las Tablas I y II.

EJEMPLO IV

5

Se calentaron glicerina (46 partes) y pentaeritrita (68 partes) en un reactor, con agitación, junto con 2 partes de eterato de trifluoruro de boro. (También se añadieron para estudiar la corrosión, dos muestras de titanio, peso combinado 14,4225 partes). La mezcla se calentó hasta 140°C. Se inició la adición gota a gota de 656 partes de óxido de 4,4,4-triclorobutileno, los 20 primeros minutos a 140°C y, seguidamente, a 120°C. La adición del óxido de 4,4,4-triclorobutileno se completó en 2 horas. Se calentó durante otra media hora a 120°C, en cuyo momento se añadieron 0,5 partes de eterato de trifluoruro de boro. La temperatura aumentó rápidamente hasta 125°C. El tiempo de calentamiento, una vez terminada la adición de óxido de 4,4,4-triclorobutileno, fue de una hora y diez minutos. Los volátiles, incluidos los productos ácidos que emanaban del catalizador de trifluoruro de boro, fueron separados por rectificación durante 1 3/4 horas a una presión de 3 mm de mercurio y a 120°C. Para neutralizar el producto no fue necesario ningún otro tratamiento. Se obtuvieron 765 partes de un producto de color ámbar, un rendimiento del nuevo aducto del 99,3 por ciento (la pérdida de peso de las muestras de titanio fue de 0,0522 partes). El análisis del aducto demostró que éste tenía un índice de hidroxilo de 260 mg KOH/G, un pH de 4,3, y un contenido de cloro del 51 por ciento. En las Tablas I y II se muestran las características de las esponjas preparadas a partir de este aducto.

30

306520



EJEMPLO V

Se preparó un poliéter mezclando glicerina (138 partes) y pentaeritrita (204 partes) junto con eterato de trifluoruro de boro (4,2 partes) en un reactor, y calentando la mezcla hasta unos 140°C se añadieron lentamente a la mezcla calentada, durante un periodo de unos 30 minutos, 360 partes de óxido de 4,4,4-triclorobutileno y, seguidamente, se disminuyó la temperatura de la reacción hasta 120°C, durante cuyo tiempo se añadió el resto (1608 partes) del óxido de 4,4,4-triclorobutileno. La masa de reacción fué neutralizada por adición de 10 partes de hidróxido cálcico a ésta y, seguidamente, calentando a 120°C durante 45 minutos, seguido por una separación por rectificación de los materiales volátiles. Los materiales sólidos se separaron por filtración, obteniéndose un producto de color ámbar claro en una cantidad equivalente al 97 por ciento de la teoría. El análisis del nuevo aducto demostró que tenía un índice de hidroxilo de 253 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,08 mg KOH/g, un pH de 4,6 y un contenido de cloro del 51,8 por ciento.

El aducto resultante se hizo reaccionar con isocianato de polifenilén polimetileno en lugar de diisocianato de tolileno, en las proporciones indicadas en la Tabla I, para obtener una esponja que tenía las características expuestas en la Tabla II.

EJEMPLO COMPARATIVO C-1

Para fines de comparación se preparó un poliéter con glicerina como único alcohol polihidroxilado de partida. En este ejemplo, se mezclaron en un reactor, glicerina (276 partes) y eterato de trifluoruro de boro (5,5 partes), seguidas por una lenta adición de óxido de 4,4,4-triclorobutileno (1746 partes) La temperatura de la reacción disminuyó hasta unos 60°C y el pro-

306520



ducto se calentó seguidamente a una temperatura de unos 80°C durante una hora, después de terminada la adición del óxido de 4,4,4-triclorobutileno. A continuación, se calentó hasta 100°C y los volátiles se separaron por rectificación a una presión de aproximadamente 1 mm de mercurio, durante 20 minutos. Se añadió hidróxido cálcico (18 partes) y el producto se agitó durante una hora a 80°C. Los volátiles fueron separados por rectificación a 100°C y a una presión de 1 mm de mercurio aproximadamente, durante 45 minutos. Los sólidos fueron separados por filtración. El producto tenía un pH aparente de 8,3. Se añadieron tres gotas de ácido fosfórico y el producto se agitó y calentó a 100°C. A continuación, se sometió a separación por rectificación durante 45 minutos a 100°C. El pH aparente fué de 6,4. El análisis del aducto mostró un índice de hidroxilo de 246 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,52 mg/KOH/g, un pH de 4,3 y un contenido de cloro de 52,3 por ciento. Las características de las esponjas preparadas a partir de este éter, se muestran en las Tablas I y II.

EJEMPLO COMPARATIVO C-2

Para fines de comparación adicional, se preparó un poliéter con pentaeritrita como único alcohol polihidroxilado de partida (272 partes). De un total de 7 g de catalizador añadidos al alcohol en seis veces, lo primero añadido fueron 2 g de trifluoruro de boro-ácido fosfórico. Las restantes cinco veces se añadió 1 g de eterato de trifluoruro de boro cada vez. La adición del óxido de 4,4,4-triclorobutileno (1932 partes) llevó 4 horas, disminuyendo la temperatura desde 140°C hasta 114°C, después de completado un quinto aproximadamente de la reacción. Una vez completada la adición del óxido, se calentó el producto durante sólo 30 minutos, debido a que se observó que había permanecido sin reac-

306520



cionar algo de pentaeritrita, y una anticipada separación de cualquier óxido de 4,4,4-triclorobutileno sin reaccionar habría impedido que el índice de hidroxilo del poliéter fuera demasiado bajo. Esta separación fue ejecutada durante 2 horas a 110-
5 120°C, y a una presión de 1 mm de mercurio. En los separadores se recogieron aproximadamente 12 g de material. Se efectuó la operación de neutralización y, durante la filtración, se recogió un 16 por ciento de la pentaeritrita inicial sin reaccionar. Los
análisis del producto demostraron que tenía un índice de hidroxilo de 172 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,12 mg KOH/g, un
10 pH de 6,2 y un contenido de cloro del 54,4 por ciento.

306520



TABLE I

DATOS DE LA ESPUMACION

Ingredientes utilizados en la espuma, en gramos

Ejemplo Nº	Poliéster	Emulsifi- cante de silicona	Dilaurato de dibutil estado	Dimetil etanol- amina	Tricloro- monofluo- ro metano	Tricloro- trifluoro- etano	Disocianato de tolieno	Isocianato de polifenilén po- litieno	Tiempo hasta la formación de una capa de es- puma, segundos	Tiempo de formación de crema segund
I	400	7.0	0.9	0.75	0	160	165.6	0	16	85
II	100	1.5	0.75	0.62	0	25	56	0	15	60
III	100	1.5	0.75	0.62	32	0	44.3	0	13	45
IV	100	2.5	0.38	0.32	32	0	43.7	0	7	65
V	330	5.0	1.65	1.5	90.5	0	0	264	10	65
C-1	400	6.0	2.4	2.0	128	0	165	0	11	70
C-2	100	2.5	0.3	0.25	0	40	29.1	0	4	40



306520

TABLA II

DATOS DE LOS ENSAYOS FISICOS SOBRE LAS ESPONJAS Y MEZCLA DE PENTAERITRITA Y GLICERINA

Composición de poliol (ademas del óxido de Ejem- 4,4-tricloro-1,1,1,2,2-pentaeritrileno)	% de cloro en la fórmula de esponja	Características de la esponja	Densidad, g/cm ³	Resistencia a la compresión, kg/cm ²	Resistencia a la tracción, kg/cm ²
I Pentaeritrिता - glicerina	35,9	Celdas medias - finas, 84,3% - cerradas	0,026	1,015	
II Pentaeritrिता - glicerina	33	Celdas medias	0,038		
III Pentaeritrिता - glicerina	34,6	Celdas medias			
IV Pentaeritrिता - glicerina	35,8	Celdas medias - finas, 88% - cerradas	0,024	0,917	
V Pentaeritrिता - glicerina (esponjada con PAPI)	31	Celdas medias - finas, 93,9% - cerradas	0,034	1,232	
C-1 Glicerina	36,8	Celdas medias, esponja desmenuzable, 83,7% - cerradas	0,022	0,658	
C-2 Pentaeritrिता	42,1	Estructura celular escasa			

* SE significa "auto-extintora" y el número que precede a este símbolo es el número de muestras de la formulación particular que resultaron ser simplemente auto-extintoras; el número que precede a SE es la extensión media (en mm) de combustión de las muestras auto-extintoras.

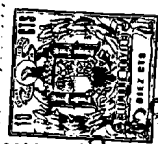
** NB significa "no combustible" y el número que precede a este símbolo es el número de muestras que no arden. Si no hay ningún número precediendo a este símbolo, esto significa que todas las muestras de esta formulación particular fueron no combustibles.

PREPARADAS A PARTIR DEL ADUCTO DE ÓXIDO DE 4,4,4-TRICLOROBUTILENO

% DE VARIACION DE VOLUMEN	ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO		ENSAYO DE COMBUSTION		FACTOR K
	Temperatura, días	Humedad a 70°C, humedad relativa del agua, días	Envejecido a 60°C, días	Envejecido a 60°C, días	
-0,2	13,2	4,4	254 SE*	101,6 NE** 101,6 SE 40,6 NB	0,147 0,151
		-8,6	NB		
		6,4	NB	254 SE 30,5	
	5,8	9,25	NB	NB	0,186 0,226
-0,37	5,9	6,8	NB	NB	0,11 0,12
	48,1	48,7	254 SE	203,2 SE	0,151 0,177

a la escasa estructura celular

306520



Una comparación de las características de las esponjas preparadas a partir de los nuevos aductos de esta invención (Ejemplos I-V) con las características de las esponjas preparadas a partir de los aductos de óxido 4,4,4-triclorobutileno y glicerina (Ejemplo C-1) o pentaeritrita (Ejemplo C-2) muestra que estas últimas esponjas fueron inferiores en lo que se refiere a la estructura celular, alargamiento después del envejecimiento y propiedades retardadoras de la combustión.

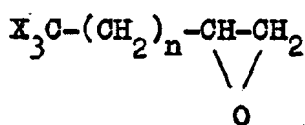
Se pueden emplear diversas modificaciones de la invención sin apartarse del espíritu de esta invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de Noviembre de 1963, bajo el Número 327.080, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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:

1º.- Un procedimiento para preparar un aducto, caracterizado por hacer reaccionar una mezcla de pentaeritrita y glicerina con un epóxido halogenado que tiene la fórmula:



en la que X es cloro, fluor o bromo, o mezclas de ellos y n es

306520



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

Madrid,

P.A.

17 FEB 1965

Alberto de Ezkabar
Sr. Director

18

2

3