

325643

18



325643

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND ALKALI COMPANY

RESIDENCIA: 300 Union Commerce Building, Cleveland,  
Ohio, ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ESPUMAS  
DE POLIURETANO"

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 449.324 del 19 de abril  
de 1965



1                   Este invención se relaciona con composiciones  
polímeras de uretano retardadoras de la llama, normalmente  
preparadas a partir de polioles que incorporan agentes re-  
tardadores de la llama. Más particularmente, esta invención  
5                   se relaciona con el método de tratamiento de tales polioles  
para reducir al mínimo su acidez y asimismo reducir la --  
degradación térmica de masas de poliuretano celulares gran-  
des preparadas a partir de aquéllos.

10                   Como es bien sabido en el arte, los materiales  
polímeros de uretano pueden prepararse reaccionando com--  
puestos polihidroxilos con poliisocianatos. Según sea la  
manera en que se preparen, estos polímeros pueden ser pro-  
ductos celulares o no celulares que pueden variar entre --  
productos elastómeros extremadamente blancos y artículos  
15                   duros y rígidos. Al exhibir unas excelentes propiedades --  
físicas y químicas, los poliuretanos han ido teniendo un  
uso cada vez mayor en la industria. Por ejemplo, los poli-  
retanos celulares, comúnmente designado en el arte por  
"espumas", tienen una excelente resistencia, duración, baja  
20                   densidad, uniformidad y buenas propiedades aislantes y --  
pueden emplearse para muchos fines.

25                   Sin embargo, muchos poliuretanos comercialmente  
disponibles son materiales inflamables, es decir arden --  
rápida y libremente cuando se ponen en contacto con una  
llama. Esta propiedad ha impedido en muchos casos su empleo  
en aplicaciones en las que la seguridad y falta de inflama-  
bilidad son de primordial importancia, tal como por ejemplo  
el uso de poliuretanos celulares como aislamiento en varios  
tipos de construcción o en equipo eléctrico.

30                   Se han utilizado hasta ahora muchos métodos di-

325643

18



1 ferentes para hacer a los polímeros de uretano retardadores  
de la llama. Estos métodos han implicado, por ejemplo, la  
incorporación de agentes retardadores de la llama, tales  
como compuestos de cloro, fluor, bromo, fósforo o antimonio.  
5 Más recientemente, han sido preparados poliuretanos de ex-  
celente resistencia a la llama, así como de buenas propieda-  
des químicas y físicas, utilizando en la reacción del ure-  
tano, un componente poliol que contenga, en combinación  
química, uno o más agentes retardadores de la llama, por  
10 ejemplo halógeno y/o antimonio. Sin embargo, se ha observa-  
do que cuando se preparan grandes masas de espuma, tales  
como las producidas para la aplicación de material en forma  
de planchas, a partir de estas composiciones polioles, tales  
productos espumados han resultado con frecuencia chamusca-  
15 dos o muy decolorados en las secciones centrales de los  
mismos o hacia tales secciones, lo que indica una degrada-  
ción de la espuma. Aunque no se conoce con exactitud lo que  
causa esta degradación, se supone que se debe principalmente  
al calor exotérmico de la reacción del uretano, que se --  
20 disipa lentamente del interior de la masa de espuma debido  
a las excelentes propiedades aislantes de la misma. Igual-  
mente, a las elevadas temperaturas de reacción implicadas,  
la degradación del material espumado puede ser acelerada  
por la presencia de ácidos tales como el ClH. Puede compren-  
25 derse fácilmente que la decoloración tal como la observada  
hasta ahora en grandes bloques de material espumado prepa-  
rado a partir de mezclas de espuma retardadoras de la llama,  
tal como anteriormente se describe, es indeseable desde un  
punto de vista comercial. De igual modo, es comprensible que  
30 la degradación, evidenciada por la decoloración, podría --

325643

18 ABR



1 afectar adversamente a las propiedades físicas de la espuma.

Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar un producto plástico de uretano retardador de la llama, que exhiba una perfeccionada resistencia a la --  
5 degradación térmica.

Otro objeto es la provisión de un método para modificar una mezcla de reacción de poliuretano, de manera que las grandes masas de espuma de poliuretano preparadas a partir de ella exhiban una perfeccionada resistencia a la  
10 degradación térmica.

Otro objeto es la provisión de productos de espuma de poliuretano retardadora de la llama, que exhiban una perfeccionada resistencia a la degradación térmica, cuyos productos espumados se preparan a partir de una composición  
15 polioliol que contenga agentes retardadores de la llama químicamente combinados y/o físicamente incorporados.

Otro objeto de la invención es la provisión de productos de espuma de poliuretano retardadora de la llama de perfeccionada resistencia a la degradación térmica, a  
20 partir de una mezcla de una composición polioliol que incorpore agentes retardadores de la llama y por lo menos otro componente polihidroxilo.

Otro objeto es la provisión, para la preparación de espumas de poliuretano retardadoras de la llama, de una  
25 composición polioliol de reducida acidez, que no sea corrosiva de los metales en contacto con ella durante las operaciones de espumado.

Estos y otros objetos se consiguen de acuerdo con la siguiente descripción detallada de la invención.

30 La presente invención comprende la incorporación

325643

18 A



1 en una composición polioli, que contiene uno o más halógeno  
o mezclas de halógeno con fósforo o antimonio y cuyo polioli  
ha de emplearse en la preparación de productos plásticos  
uretanos, especialmente materiales espumados, de una canti-  
5 dad menor de un compuesto que tiene por lo menos un grupo  
epóxido en su estructura. Cuando se preparan subsiguiente-  
mente grandes masas de espuma a partir de la composición  
polioli así tratada, se observa que el centro de estos blo-  
ques o planchas de espuma muestran generalmente una mejora-  
10 da resistencia a la degradación térmica, evidenciado por  
una sustancial reducción en la decoloración, en comparación  
con los productos espumados preparados a partir de un polioli  
sin tratar. Los productos espumados producidos en las ver-  
siones preferidas de esta invención no exhiben ninguna --  
15 decoloración susceptible ni un color desigual.

Los compuestos específicos que contienen grupos  
epóxidos que pueden emplearse adecuadamente en esta inven-  
ción, incluyen a los óxidos de alquilenos, tales como óxido  
de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y simi-  
20 lares; óxidos de aralquilenos, por ejemplo óxido de fenil-  
etileno u óxido de fenoxi-propileno; óxidos alquilénicos  
halogenados, tales como epiclorohidrina; y resinas epoxili-  
cas que tienen un valor epoxilo de 0,10 por 100 g de resina,  
por lo menos, tales como por ejemplo los éteres glicidilos  
25 comercialmente obtenibles producidos mediante reacción de  
compuestos epoxilos con compuestos aromáticos, por ejemplo  
fenoles, que contengan por los menos funcionalidad dihidrica.  
Por conveniencia, estos compuestos se describen en general  
como "materiales epóxidos" en la detallada exposición de la  
30 invención. De estos materiales epóxidos, el óxido propilénico

325643

18



1 co, en la mayoría de los casos, puede resultar preferible  
para su empleo, debido en gran parte a su bajo costo y  
características de fácil manejo. Por consiguiente, por esta  
razón puede hacerse en adelante una específica referencia  
5 al óxido propilénico. Sin embargo, se entenderá que tal  
referencia específica no sirve para limitar el ámbito de la  
presente invención, sino que es meramente ilustrativa de la  
misma.

10 Como se describe anteriormente, el material --  
epóxido, por ejemplo óxido propilénico, se incorpora en el  
componente polioliol antes de su empleo en la reacción de es-  
pumado. Puede efectuarse una mezcla íntima del componente  
polioliol y el óxido propilénico calentando estos componentes  
15 conjuntamente con agitación durante 30 minutos a 2 horas  
aproximadamente, dependiendo de la temperatura empleada.  
Sin embargo, en la mayoría de los casos ha resultado ser  
enteramente satisfactorio mezclar físicamente estos compo-  
nentes a temperatura ambiente hasta que se obtiene una --  
solución homogénea.

20 Después del tratamiento, la composición polioliol  
puede reaccionarse en general inmediatamente con un poli-  
isocianato y otros ingredientes de la formulación del ure-  
tano, según se desee, para preparar productos plásticos  
uretanos. Cuando la tratada composición polioliol se emplea en  
25 la preparación de espuma, se recomienda sin embargo que se  
deje reposar durante una hora por lo menos antes de su em-  
pleo, pues los productos espumados obtenidos en consecuen-  
cia exhiben una sustancial mejora en su estabilidad térmica.  
Cuando el material polioliol tratado se almacena durante 24  
30 horas por lo menos antes de su empleo en operaciones de

325643<sup>18</sup>



1       espumado, se obtienen productos espumados de estabilidad  
térmica particularmente mejorada. Naturalmente, la compo-  
sición polioliol tratada puede almacenarse durante prolongados  
5       períodos de tiempo antes de su empleo, sin ninguna pérdida  
susceptible de sus características perfeccionadas de esta-  
bilidad térmica.

En la práctica de esta invención, el material --  
epóxico puede emplearse generalmente en proporciones que  
oscilen entre el 0,5 y el 25%, basado en el peso de la com-  
10       posición polioliol, variando la proporción preferida entre el  
0,5 y el 5%, basado en el peso de polioliol. Sin embargo, como  
se demuestra más adelante mediante ejemplos específicos,  
la proporción de material epóxico preferiblemente empleada  
variará dentro de los citados límites, dependiendo del --  
15       particular compuesto usado. Por ejemplo, una proporción de  
óxido propilénicos que varíe entre el 1 y el 2%, basado en  
el peso de la composición polioliol, comunica generalmente la  
deseada mejora en estabilidad térmica y en consecuencia es  
la proporción de óxido propilénico de uso preferido.

20       Como anteriormente se describe, la composición  
polioliol tratada en la práctica de esta invención contiene  
como componente retardador de la llama uno o más halógeno,  
por ejemplo cloro, fluor y/o bromo y también mezclas de por  
lo menos uno de estos halógenos con fósforo o antimonio.  
25       El componente retardador de la llama puede incorporarse en  
la composición polioliol mediante mezclado o bien puede com-  
binarse químicamente con ella mediante reacción química.  
Las composiciones polioliol más ventajosamente empleadas en  
el procedimiento de esta invención contienen cloro química-  
30       mente combinado, mientras que la composición polioliol actual-



1 mente más preferida para su uso contiene, como se describe  
con mayor detalle más adelante, cloro y antimonio química-  
mente combinados.

5 Los polioles, es decir los compuestos que con-  
tienen hidroxilo, aquí empleados, son polioles monómeros  
y polímeros que tienen por lo menos dos grupos funcionales  
por molécula. Tales compuestos incluyen generalmente poli-  
alcoholes y poliésteres que contienen hidroxilos, poliéteres  
10 o poliesteramidas, siendo actualmente preferidos los poli-  
éteres. Los polioles poliéteres adecuados pueden ser de  
cadena ramificada o lineales o mezclas de ellos, que tengan  
por lo menos un enlace y preferiblemente una serie de en-  
laces éteres acíclicos y contengan por lo menos dos grupos  
hidroxilos funcionales. Los polioles poliéteres de cadena  
15 ramificada pueden obtenerse reaccionando glicoles u óxidos  
alquilénicos o mezclas de ellos con compuestos polihídricos,  
tales como glicerol, trimetilol-propano, trimetilol-fenol,  
trimetilol-benceno, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa,  
varios glicósidos y similares. Análogamente, los polioles  
20 poliéteres lineales o sustancialmente lineales se obtienen  
mediante reacciones de poli-adición, es decir polimeriza-  
ción, copolimerización, etc., de óxidos alquilénicos con,  
por ejemplo, agua o con glicoles alquilénicos o dialquiléni-  
cos o éteres heterocíclicos, ya sea aisladamente o en com-  
25 binación.

En la práctica, el particular poliol o mezcla de  
polioles tratado en el procedimiento de esta invención  
variará ampliamente en cuanto a peso molecular medio y  
funcionalidad, dependiendo del uso final de la composición.  
30 Para su empleo en la preparación de espumas de poliuretano

325643

18



1 rígidas, por ejemplo, la composición polioliol tiene general-  
mente un número hidroxilo de 250 a 600 y por lo menos 3 y  
preferiblemente más de 3 grupos hidroxilos funcionales, por  
molécula. Una composición polioliol adecuada para la preparación  
5 de espumas rígidas puede comprender también, naturalmente,  
una mezcla tal polioliol polímero con compuestos polihídricos  
monómeros que tengan por lo menos dos grupos hidroxilos  
funcionales y/u otros polioliol similares. Por otra parte,  
10 para la preparación de productos espumados semi-rígidos y  
flexibles, la composición polioliol tiene típicamente menos  
funcionalidad, es de superior peso molecular y presenta un  
número hidroxilo que oscila entre 25 y 250.

Los aditivos retardadores de la llama que pueden  
mezclarse con la composición polioliol incluyen compuestos --  
15 usados hasta ahora para comunicar características de resis-  
tencia a la llama a los poliuretanos. Estos compuestos son  
ordinariamente solubles o mezclables con el polioliol o mezcla  
del mismo y por consiguiente pueden mezclarse íntimamente  
con él mediante mezclado físico. Compuestos específicos de  
20 este tipo incluyen hidrocarburos parafínicos clorados que  
contengan del 38 al 75% aproximadamente de cloro, en peso;  
fosfatos, fosfitos, fosfonatos, etc., halogenados; anti-  
monitas orgánicas tales como tris(2-cloroetil)antimonita,  
tris(2-cloropropil)antimonita y similares; derivados anti-  
25 monilos de sales metálicas de ácidos orgánicos alifáticos,  
alfa-hidroxilos, monobásicos y polibásicos, por ejemplo  
tartrato de potasio y antimonilo, mucato de potasio y anti-  
monilo, lactato de potasio y antimonilo, tartrato de bario  
y antimonil, tartrato de litio y antimonilo, etc.; y halu-  
30 ros de antimonio, tales como el tricloruro de antimonio.

325643

18 AB



1 Para comunicar retardamiento a la llama a los productos de  
poliuretano, estos aditivos pueden emplearse generalmente  
en una proporción que oscilen entre el 0,5 y el 25% aproxi-  
madamente, en peso, basado en la mezcla de reacción total  
5 poliol-poliisocianato empleada.

La composición poliol preferiblemente tratada en  
la práctica de esta invención contiene, en peso, del 2 al  
30% aproximadamente de halógeno, por ejemplo cloro, y del  
0,1 al 12% aproximadamente de antimonio. Es un producto --  
10 líquido obtenido mediante reacción conjunta de, por lo ---  
menos, un polihalogenuro orgánico, por lo menos un compuesto  
polihidroxilo orgánico que será preferiblemente un poliéter,  
y un compuesto de antimonio trivalente. Los polihalogenuros  
orgánicos típicamente empleados ahora son policloruros or-  
15 gánicos, tales como por ejemplo hidrocarburos parafínicos,  
olefínicos o diolefínicos que contengan del 38 al 75% aproxi-  
madamente de cloro, en peso.

Una composición poliol retardadora de la llama,  
tal como la aquí descrita, contiene típicamente ácido libre  
20 cuyo ácido puede contribuir a la degradación observada en  
masas espumadas preparadas a partir de ella. Después del  
tratamiento con el material epóxido, se observa que la --  
acidez del poliol resulta marcadamente reducida en compara-  
ción con la del poliol sin tratar. Subsiguientemente, un  
25 poliol así tratado permanece sustancialmente estable, no ---  
exhibiendo ningún cambio apreciable en el contenido de ácido,  
incluso después de un continuado almacenamiento durante pro-  
longados períodos de tiempo.

El número ácido, es decir la acidez o la concen-  
30 tración en  $H^+$  activo de la composición poliol, se determina

325643

18



1        antes y después del tratamiento epóxido, esencialmente bajo  
condiciones no acuosas, como seguidamente se indica, usando  
como patrón un poliol comercial de conocida acidez. Se mide  
una cantidad del poliol comercial que contiene de 0,0005 a  
5        0,0010 equivalente H<sup>+</sup>, introduciéndose en un recipiente.  
Se añaden 200 ml de isopropanol y se disuelve en ello el  
material poliol, con agitación. La cantidad (ml.) de solu-  
ción de hidróxido sódico metanólico 0,05N requerida para  
neutralizar la acidez de este poliol es calculada seguida-  
10       mente, cuya cantidad calculada se añade a la solución de  
poliol-isopropanol. Se observa y anota el pH final de la  
solución.

Se disuelve en isopropanol, como se describe an-  
teriormente, una cantidad similar de la composición poliol  
15       retardadora de la llama. Mientras se observa el pH de la  
resultante solución, se titula en la misma el hidróxido  
sódico patrón hasta que el pH final de esta solución es  
igual al del poliol comercial. Se anota el número de ml de  
solución patrón de hidróxido sódico empleada. El número  
20       ácido de la composición poliol retardadora de la llama se  
calcula luego empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{ml}(\text{NaOH}) \times N(\text{NaOH}) \times 56,1}{\text{peso de la muestra, g}} = \text{número ácido e}$$

en la que 56,1 es el peso equivalente de hidróxido potástico.  
25       e mg de hidróxido potástico por g de muestra.

Debido a su contenido en antimonio, la composi-  
ción poliol preferiblemente empleada en el procedimiento de  
esta invención es auto-catalítica. Es decir, en la mayoría  
de los casos reaccionará fácilmente con poliisocianatos en  
ausencia de catalizadores tales como los normalmente em-  
30



1 pleados para iniciar la reacción del uretano. La eficiencia  
catalítica de este poliol se acentúa más mediante el proce-  
dimiento de esta invención, de manera que los productos --  
poliuretanos, como espumas, pueden prepararse generalmente  
5 a partir del mismo en tiempos de reacción mucho más rápidos  
de lo que pueden conseguirse empleando la composición sin  
tratar. Naturalmente, se entenderá que la eficiencia cata-  
lítica del poliol tratado puede modificarse más mediante  
formulación con catalizadores uretanos convencionales, si se  
10 desea.

En general, la perfeccionada composición poliol  
de esta invención puede emplearse para preparar plásticos  
poliuretanos mediante moldeo, fundición, revestimiento o  
laminación, como actualmente se práctica. Está particular-  
15 mente adaptada a la preparación de materiales espumados --  
rígidos de baja densidad que poseen una buena estabilidad  
dimensional, baja conductividad térmica y excelente resis-  
tencia a la absorción de agua y al ataque químico. General-  
mente, estos productos espumados exhiben sustancialmente  
20 menos decoloración en sus secciones centrales o hacia las  
mismas, en comparación con espumas similares preparadas a  
partir de composiciones polioles análogas no tratadas por  
el procedimiento de esta invención. Los preferidos produc-  
tos espumados parecen poseer una resistencia notablemente  
25 mejorada a la degradación térmica, no mostrando ninguna --  
decoloración susceptible ni otra evidencia de degradación  
en sección transversal.

Para preparar productos espumados poliuretanos,  
la composición poliol tratada de esta invención se reaccio-  
30 na con un poliisocianato en presencia de un agente espuman-



1 te o insuflador y ordinariamente en presencia de un estabi-  
lizador de espuma. Cuando se emplean las composiciones --  
polioles que no contienen antimonio, es también necesario  
5 incorporar en la formulación de la espuma un catalizador  
tal como se utiliza convencionalmente para iniciar la reac-  
ción del uretano. Otros ingredientes que pueden emplearse  
en la formulación, si se desea, incluyen rellenos orgá-  
nicos e inorgánicos, pigmentos cromáticos, tintes, anti-  
oxidantes y similares.

10 Los poliisocianatos adecuados para su uso incluyen  
cualesquiera de los poliisocianatos comercialmente obteni-  
bles en la actualidad, que tengan dos, tres o más grupos  
isocianatos reactivos. Ejemplos de tales poliisocianatos  
que pueden ser compuestos alifáticos o aromáticos incluyen  
15 al diisocianato tetrametilénico y exametilénico, diisociana-  
tos de arileno y sus productos de alquilación, tales como  
los diisocianatos fenilénicos, diisocianatos naftilénicos,  
diisocianatos difenil-metánicos, diisocianatos toluénicos,  
diisocianatos diisopropil-bencénicos y triisopropil-  
20 bencénicos y triisocianato trifenil-metánico; diisocianatos  
aralquílicos, tales como el isocianato 1-(isocianatofenil)-  
etilico o los diisocianatos de xilileno. Ejemplos de poli-  
isocianatos específicos incluyen al isocianato polimetileno-  
polifenílico, diisocianato de tolueno (disponible como  
25 2,4-isómeros y 2,6-isómeros mezclados), 4,4-diisocianato  
difenilmetánico crudo, diisocianato 3,3'-dimetoxi-4,4'-  
difenilénico y diisocianato 1,5-naftilíco.

30 Adecuados agentes espumantes o insufladores in-  
cluyen, por ejemplo, al agua y compuestos líquidos orgáni-  
cos que vaporizan a la temperatura de la masa espumante en



1 reacción o sustancialmente por debajo de tal temperatura.  
Tales compuestos volátiles pueden ser, por ejemplo, alcanos  
y alquenos de inferior peso molecular, alcanos de inferior  
peso molecular halógeno-sustituídos y éteres dialquílicos  
5 de inferior peso molecular.

Como componente estabilizador de la espuma, los  
compuestos adecuados incluyen sales de ácidos grasos de  
cadena larga, sales de sulfatos o sulfonatos de compuestos  
orgánicos de elevado peso molecular, productos de reacción  
10 de óxido etilénico con un alcohol de cadena larga, un ácido  
o amina, o con un fenol alquílico y polidialquilsiloxanos  
líquidos y copolímeros en bloque de polisiloxano-óxido  
polialquilénico. En algunos casos pueden emplearse también  
hidrocarburos alifáticos clorados económicos como estabili-  
15 zadores auxiliares de la espuma.

Los catalizadores convencionales de reacción del  
uretano que se emplean en la medida requerida incluyen, por  
ejemplo, una amplia variedad de catalizadores de estaño  
orgánicos, catalizadores de aminas terciarias, etc., y com-  
20 binaciones de ellos.

En la preparación de los materiales espumados, el  
componente poliisocianato se emplea generalmente en una pro-  
porción excesiva respecto al componente polioliol, es decir en  
una proporción que contribuya generalmente entre 1,00 y 2,00  
25 equivalentes isocianatos y preferiblemente entre 1,00 y 1,20  
equivalentes isocianatos por cada equivalente hidroxilo del  
polioliol. En la formulación, la composición polioliol tratada  
de esta invención puede emplearse individualmente o bien  
puede resultar ventajoso, en algunos casos, emplear también  
30 con ella un compuesto o compuestos polihídricos a fin de



1 proporcionar adicionales grupos hidroxilos para el enlace  
transversal con grupos isocianatos. Adecuados compuestos  
polihídricos son, por ejemplo, los dioles, trioles, y poli-  
oles monómeros normalmente empleados en la preparación de  
5 plásticos poliuretanos. Además, es posible usar también  
mezclas de, por ejemplo, polioles polímeros convencionales  
y/o compuestos hidroxilos que contengan fósforo con la com-  
posición poliol tratada de esta invención.

Además de los productos poliuretanos celulares,  
10 la composición poliol de esta invención puede emplearse tam-  
bién ventajosamente para preparar otros productos poliureta-  
nos tales como revestimientos, piezas de moldeos o lamina-  
dos que exhiban una perfeccionada resistencia a la degrada-  
ción térmica y una excelente homogeneidad cromática.

15 A fin de que los expertos en el arte puedan com-  
prender mejor la presente invención y los métodos preferi-  
dos mediante los cuales puede ponerse en práctica, se ofre-  
cen los siguientes ejemplos específicos. En estos ejemplos,  
y en las demás partes de esta memoria, cuando las propor-  
20 ciones de ingredientes se expresan en partes, tales propor-  
ciones son en peso.

- Ejemplo 1 -

Se prepara una composición poliol poliéter.

25 Se equipa un reactor, provisto de camisa, revesti-  
do de vidrio y de 100 galones (378,54 litros) de capacidad,  
con un par termoeléctrico, un agitador y medios de purga de  
nitrógeno. Se cargan en el reactor 378 libras (171,45 Kg.)  
de un sorbitol oxipropilado (número OH = 490), 168 libras  
(76,20 Kg.) de un sorbitol oxipropilado (número OH = 650),  
30 140 libras (63,50 Kg.) de un trímico propilénico clorado



1 (que contiene un 70% en peso de cloro) y 14 libras (6,35 Kg)  
de trióxido de antimonio y se mezclan conjuntamente, con  
agitación. Luego se purga el sistema con nitrógeno. Mien-  
5 tras se continua la purga con nitrógeno, se calienta lenta-  
mente la mezcla agitada a 160°C y se mantiene a esta tem-  
peratura hasta que desaparece el trióxido de antimonio sus-  
pendido y se forma una solución homogénea del producto----  
(aproximadamente un tiempo de reacción de 3 horas). Luego  
se interrumpe el calentamiento y se enfría rápidamente la  
10 solución producto. Este producto tiene un número hidroxilo  
de 469, cuyo valor es determinado por el método indicado por  
Siggia, S., en "Quantitative Organic Analysis via Functional  
Groups", segunda edición, Wiley and Sons, Inc., página 9  
(1958). El análisis químico elemental indica que el pro-  
15 ducto contiene un 14,8% de cloro combinado y un 1,7% de  
antimonio, en peso. El número ácido de este polirol es de  
14,5.

Se prepara una formulación espumada mezclando  
primeramente 600 partes de este producto polirol, 12 partes  
20 de aceite de silicona DC-202 (expendida por Dow Corning) y  
192 partes de agente insuflador de triclorofluorometano, to-  
do ello conjuntamente, a temperatura ambiente, hasta que se  
obtiene una solución homogénea. Luego se mezclan rápidamen-  
te con esta solución 690 partes de 4,4'-diisocianato de  
25 difenilmetano crudo (tal como Mondur MR, fabricado por Mobay  
Chemical). La mezcla espumada se vierte rápidamente en un  
molde de una capacidad de un pie cúbico (0,028 m<sup>3</sup>) en el  
que la mezcla se dilata a su máxima altura en 142 segundos.  
Esta espuma terminada tiene una densidad de 2,02 libras por  
30 pie cúbico (32,36 Kg./m<sup>3</sup>), es de estructura celular uni-

325643



1 formemente fina y se evalúa como no combustible al ensayar-  
se de acuerdo con los procedimientos de ensayo de inflama-  
bilidad ASTM D-1692. La sección central de este bloque de  
5 espuma es de color pardo de claro a medio, en tanto que la  
zona alejada de su centro es de color canela muy claro. Es-  
te producto espumado se emplea como control para medir la  
perfeccionada resistencia a la degradación térmica exhibida  
por los productos espumados de esta invención que se des-  
criben en los siguientes ejemplos.

10 - Ejemplo 2 -

A temperatura ambiente, se mezclan 600 partes del  
producto polioliol del ejemplo 1 con 12 partes de óxido pro-  
pilénico (2% de óxido propilénico, por peso del polioliol). La  
resultante mezcla polioliol-óxido propilénico se almacena  
15 luego durante 24 horas. Después de su almacenamiento, el  
número ácido de este material es de 1,33. Se mezclan 600  
partes de la mezcla envejecida, a temperatura ambiente, con  
12 partes de aceite de silicona L-5310 (expedido por Union  
Carbide) y 192 partes de agente insuflador de tricloro-  
20 fluorometano. Se obtiene una solución homogénea. Luego se  
añade 690 partes de Mondur MR y se mezclan rápidamente con  
esta solución. Se vierte la mezcla espumada en un molde de  
una capacidad de un pie cúbico ( $0,028 \text{ m}^3$ ) en el que tal mez-  
cla espuma y alcanza una altura máxima en 69 segundos. La  
25 espuma terminada es de aspecto similar al producto espumado  
del ejemplo 1, siendo de una estructura celular uniforme-  
mente fina. Tiene una densidad de 1,94 libras por pie cúbico  
( $31,05 \text{ Kg./m}^3$ ) y se evalúa como no combustible, ensayada  
como se describe en el anterior ejemplo. El examen de este  
30 producto espumado, en sección transversal, muestra poca o



1 ninguna decoloración en su sección central, en comparación con el producto espumado del ejemplo 1.

- Ejemplo 3 -

5 Para ilustrar la reducción de acidez efectuada en la composición polioliol retardadora de la llama mediante tratamiento con un material epóxido, se mezclan porciones -- separadas del producto polioliol del ejemplo 1, a temperatura ambiente, con diferentes porcentajes de óxido propilénico en peso. Luego se determina el número ácido de cada una de las resultantes mezclas a intervalos de tiempo prescritos después de la preparación, con los siguientes resultados:

- Tabla I -

<u>% en peso de óxido propilénico.</u>	<u>Número ácido</u> <sup>o</sup>				
	<u>Horas después de la preparación</u>				
	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>	<u>4</u>	<u>24</u>	<u>48</u>
15 1	8,55	6,66	5,39	3,25	3,45
2	6,81	3,72	2,60	1,33	0,81
4	5,38	1,48	1,16	0,54	0,38

<sup>o</sup> Número ácido del polioliol sin tratar = 14,5

- Ejemplo 4 -

20 A temperatura ambiente se mezclan porciones --- separadas del producto polioliol del ejemplo 1 con diferentes materiales epóxidos, según se enumeran en la siguiente ta-  
25 bla. Después de la preparación, las resultantes mezclas se envejecen durante 60 horas. Luego se mezclan 600 partes de cada mezcla envejecida con 12 partes de un aceite de sili-  
30 cona y 192 partes de agente insuflador de triclorofluoro- metano. Se mezclan rápidamente 690 partes de Mondur MR con cada mezcla. Cada una de las resultantes formulaciones -- espumadas se vierte en moldes como anteriormente se descri-  
be, en los que tiene lugar el espumado de las mezclas. Los

325643



1 tiempos de espumado y densidad de los productos son como siguen:

- Tabla II -

5

	Epóxido usado/porcentaje de poliol			
	<u>Epiclorohidrina</u>	<u>Araldite 6010</u> °	<u>Epon 828</u> °°	
	<u>2,5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
Tiempo de espumado, segundos.	71	59	121	142
Densidad de la espuma, lbs./cu. ft. (Kg/m <sup>3</sup> )	1,9 (30,51 Kg/m <sup>3</sup> )	2,0 (30,04 Kg/m <sup>3</sup> )	2,10 (33,64 Kg/m <sup>3</sup> )	2,16 (34,60 Kg/m <sup>3</sup> )

10 ° Resina epóxida líquida (valor epoxilo = 0,51-0,54/100 g), fabricada por Ciba Products Company).

°° Resina epoxilica líquida (valor epoxilo = 0,52-0,54/100 g), fabricada por Shell Chemical Company.

15 Los productos espumados de este ejemplo son similares en su aspecto a los productos de los ejemplos anteriores. Ninguna de estas espumas exhibe decoloración susceptible en sección transversal. Todas ellas son evaluadas como no combustibles de acuerdo con los procedimientos de ensayo de inflamabilidad ASTM D-1692.

- Ejemplo 5 -

20 Este ejemplo ilustra que la degradación observada en las espumas de poliuretano preparadas a partir de una mezcla del poliol retardador de la llama con un poliol convencional es marcadamente reducida empleando un componente retardador de la llama tratado mediante el procedimiento de esta invención. Se prepara un producto espumado mezclando conjuntamente 240 partes del producto poliol del ejemplo 1; 25 360 partes de un poliol de sacarosa oxipropilado que tiene un número hidroxilo de 467 (tal como el producto fabricado por Atlas Chemical Industries), 15 partes de aceite de 30 silicona L-5300 y 180 partes de Triclorofluorometano. Se



325643

1 añaden 684 partes de Mondur MR y se mezclan con aquella mez-  
cla. La resultante mezcla espumada se vierte en un molde  
como el usado anteriormente, en el que aquélla espuma y  
5 alcanza una altura máxima en 244 segundos. La espuma termi-  
nada tiene una densidad de 2,2 libras por pie cúbico (19,21  
Kg/m<sup>3</sup>). Se evalúa como auto-extintora mediante métodos de  
ensayo ASTM D-1692. La sección central de esta espuma es  
extremadamente decolorada, siendo de una oscuridad doble a  
la de la muestra de control.

10 Se prepara otra mezcla de polioles empleando 300  
partes del poliol de sacarosa oxipropilado y 300 partes del  
producto: poliol del ejemplo 1, que previamente habían sido  
mezcladas con un 4% de óxido propilénico, en peso, enveje-  
ciéndose luego durante 24 horas por lo menos. Se formula  
15 una mezcla espumada con esta mezcla de polioles usando los  
mismos ingredientes anteriormente descritos, en iguales pro-  
porciones. La mezcla espumada se vierte en un molde de tipo  
similar, en el que espuma y alcanza una máxima altura en  
102 segundos. La densidad de la espuma terminada es de 2,2  
20 libras por pie cúbico (19,21 Kg/m<sup>3</sup>). Ensayada como se des-  
cribe anteriormente, la espuma exhibe características de  
auto-extinción. En sección transversal, esta espuma no  
muestra decoloración susceptible ni desigualdad en el color.

- Ejemplo 6 -

25 Empleando el mismo procedimiento e igual formula-  
ción de espuma a los indicados en el ejemplo 5, se prepara  
un producto espumado de poliuretano. Como componente poliol  
de la formulación espumada, se emplea una mezcla que con-  
tiene en peso un 65% de un poliol de sorbitol oxipropilado  
30 de un número OH de 445 (tal como poliol G-2571 fabricado



325643

1 por Atlas Chemical Industries) y un 35% del producto poliol  
retardador de la llama, sin tratar, del ejemplo 1. La mez-  
cla espumada preparada se dilata a una altura máxima en 142  
segundos. La espuma terminada tiene un densidad de 2 libras  
5 por pie cúbico ( $32,04 \text{ Kg/m}^3$ ) y se evalúa como auto-extintora  
al ensayarse de acuerdo con ASTM D-1692. La decoloración  
observada en la sección transversal de esta espuma es equi-  
valente a la de la espuma de control.

10 Se prepara análogamente otra formulación espumada  
usando como componente poliol retardador de la llama el  
producto poliol tratado y envejecido que se usó en el ejem-  
plo 5. La resultante mezcla espumada se dilata a una altura  
máxima en 71 segundos. La espuma terminada tiene una den-  
sidad de 1,9 libras por pie cúbico ( $30,51 \text{ Kg/m}^3$ ) y es auto-  
15 extintora. No muestra decoloración susceptible ni desigual-  
dad de color.

- Ejemplos 7-11 -

En estos ejemplos se preparan productos espuma-  
dos de poliuretano como anteriormente se describe, usando  
20 como componente poliisocianato otro isocianato polimetileno-  
polifenílico comercialmente obtenible (PAPI) en lugar de  
Mondur MR. Como se muestra en la siguiente tabla, el produc-  
to poliol sin tratar del ejemplo 1 se emplea en una formu-  
lación, mientras que el componente poliol utilizado en las  
25 restantes formulaciones es una mezcla de este producto  
poliol con los materiales epóxidos enumerados. Todos los  
componentes polioles tratados han sido envejecidos durante  
una semana antes de su empleo. Las formulaciones espumadas  
preparadas, los tiempos de elevación de la espuma (dilata-  
30 ción), la densidad y la evaluación de la inflamabilidad de  
las espumas terminadas, son como sigue:

325643

TABLA III

Ejemplo	7	8	9	10	11
Poliol sin tratar	600 partes	-	-	-	-
Poliol mezclado con: 5% de Araldite Epoxy 6010 <sup>e</sup>	-	600 partes	-	-	-
5% Epon 828 <sup>e</sup>	-	-	600 partes	-	-
2,5% Epichlorohidrina	-	-	-	600 partes	-
4% óxido propilénico	-	-	-	-	600 partes
Aceite de Silicona L-5310	15	15	15	15	15
Triclorofluorometano	194	194	194	194	194
PAFI <sup>ee</sup>	695	695	695	695	695
Elevación de la espuma, segundos	145	101	83	108	82
Densidad, libras por pié cúbico (kg/m <sup>3</sup> )	2,06 (33,kg/m <sup>3</sup> )	2,10 (33,64 kg/m <sup>3</sup> )	2,21 (36,40 kg/m <sup>3</sup> )	2,10 (33,64 kg/m <sup>3</sup> )	1,79 (28,65 kg/m <sup>3</sup> )
Evaluación de inflamabilidad (ASTM D-1692-59T)	Incombustible	Incombustible	Incombustible	Incombustible	Incombustible

<sup>e</sup> Como se describe anteriormente

<sup>ee</sup> Isocianato polimetileno-polifenilico (Upjohn Company)

325643

TABLA III

	<u>Ejemplo</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
1	Poliol sin tratar	600 partes	-
	Poliol mezclado con: 5% de Araldite Epoxy 6010 <sup>e</sup>	-	600 partes
5	5% Epon 828 <sup>e</sup>	-	-
	2,5% Epiclorohidrina	-	-
	4% óxido propilénico	-	-
	Aceite de Silicona L-5310	15	15
	Triclorofluorometano	194	194
	PAPI <sup>ee</sup>	695	695
10	Elevación de la espuma, segundos	145	101
	Densidad, libras por pié cúbico (Kg/m <sup>3</sup> )	2,06 (33,kg/m <sup>3</sup> )	2,10 (33,64 Kg/m <sup>3</sup> )
	Evaluación de inflamabilidad (ASTME D-1692-59T)	Incombustible	Incombustible I:

15

e Como se describe anteriormente  
ee Isocianato polimetileno-polifenílico

20

25

30

643

TABLA III



<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
600 partes	-	-	-	-
-	600 partes	-	-	-
-	-	600 partes	-	-
-	-	-	600 partes	-
-	-	-	-	600 partes
15	15	15	15	15
194	194	194	194	194
695	695	695	695	695
os 145	101	83	108	82
- 2,06 (33,kg/m <sup>2</sup> )	2,10 (33,64 Kg/m <sup>3</sup> )	2,21 (36,40Kg/m <sup>3</sup> )	2,10 (33,64Kg/m <sup>2</sup> )	1,79 (28,65Kg/m <sup>2</sup> )
Incombustible	Incombustible	Incombustible	Incombustible	Incombustible

Como se describe anteriormente  
 Isocianato polimetileno-polifenilico (Upjohn Company)



325643

1 El producto espumado del ejemplo 7, preparado a  
partir del poliol sin tratar, aparece decolorado en su cen-  
tro, mientras que los productos espumados de los otros  
ejemplos (preparados a partir de los polioles tratados) no  
5 muestran ninguna decoloración susceptible.

- Ejemplo 12 -

Se prepara una composición poliol poliéter como  
se describe en el ejemplo 1, empleando como reactor un  
matraz de fondo redondo, de tres cuellos, y de tres litros  
10 de capacidad, equipado con un termómetro, un agitador, una  
trampa ajustada a un condensador de reflujos, una camiseta  
de calentamiento y tuberías de entrada y salida de nitró-  
geno. La mezcla de reacción contiene, en peso, un 39,75%  
de un sorbitol oxipropilado (número OH = 490), un 34,5%  
15 de un sorbitol oxipropilado (número OH = 650), un 25,0%  
de un trímero propilénico clorado (que contiene un 70% en  
peso de cloro) y un 0,75% de trióxido de antimonio. Mien-  
tras se purga con nitrógeno, la mezcla de reacción se ca-  
lienta a 160°C y luego se mantiene a esta temperatura  
20 durante 3 horas, en cuyo tiempo el trióxido de antimonio  
suspendido desaparece y se obtiene un producto homogéneo.  
Este producto poliol tiene un número hidroxilo de 442, con-  
tiene un 12% de cloro y un 0,6% de antimonio, en peso,  
presentando un número ácido de 5,58.

25 Una porción de este poliol (600 partes) se mezcla  
con 12 partes de aceite de silicona L-5310 y 180 partes de  
triclorofluorometano, después de lo cual se añaden 654  
partes de Mondur MR a la resultante mezcla de estos ingre-  
dientes. La mezcla espumada obtenida se vierte en un molde,  
30 donde se dilata a una altura máxima en 390 segundos. La

325643

No. 325.643



1 espuma terminada tiene una densidad de 2,24 libras por pié  
cúbico ( $38,9 \text{ Kg/m}^3$ ) y se evalúa como no combustible. Esta  
espuma exhibe una ligera decoloración en la sección cen-  
tral o hacia ella.

5 Otra porción del producto polioliol anteriormente  
descrito (600 partes) se mezcla con un 1% de óxido pro--  
pilénico, en peso. Después de mezclarse, el polioliol tratado  
se almacena durante un día. Después de envejecer, el número  
10 ácido de este polioliol es de 0,2. Luego se incorpora en una  
formulación espumada usando con ella los mismos otros ingre-  
dientes de la espuma en las mismas cantidades que anterior-  
mente se describen. Esta mezcla espumada se dilata a una al-  
tura máxima en 134 segundos y la espuma terminada tiene una  
densidad de 2,08 libras por pié cúbico ( $17,29 \text{ Kg/m}^3$ ). Exhibe  
15 unas características de inflamabilidad similares a las del  
producto espumado de este ejemplo anteriormente descrito.  
Sin embargo, esta espuma no muestra decoloración suscepti-  
ble ni desigualdad de color.

20 Se comprenderá que aunque la invención ha sido  
descrita con particular referencia a particulares versio-  
nes de la misma, no resulta limitada en tal sentido, pues  
to que pueden efectuarse cambios y alteraciones en la misma  
que entran en el pleno ámbito pretendido de esta invención,  
tal como se define en las adjuntas reivindicaciones.

25 En resumen, la Patente de Invención que se soli-  
cita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Procedimiento de producción de espumas de  
poliuretano retardadoras de la llama que tienen un alto -  
grado de estabilidad térmica, y no exhiben en sección trans

325643



1        versal, degradación susceptible ni desigualdad de color, -  
cuyo procedimiento comprende el tratamiento de una composi-  
ción poliol que tenga por lo menos dos grupos hidroxilos por  
molécula con una cantidad menor de un compuesto que tenga -  
5        por lo menos un grupo epóxido en su estructura, teniendo in-  
corporada la citada composición poliol por lo menos un haló-  
geno como agente retardador de la llama; y ulteriormente la  
reacción de la composición poliol así tratada con un poli-  
isocianato orgánico, en presencia de un agente insuflador.

10                2. Procedimiento según la reivindicación 1, en -  
el que el compuesto que contiene al grupo epóxido es óxido  
propilénico.

15                3. Procedimiento según la reivindicación 1, en  
el que el compuesto que contiene al grupo epóxido es epi-  
clorohidrina.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en -  
el que el compuesto que contiene al grupo epóxido es una -  
resina epoxilica que tiene un valor epoxilo de, por lo me-  
nos, 0,10 por 100 g de la citada resina.

20                5. Procedimiento según la reivindicación 1, en  
el que el compuesto que contiene al grupo epóxido se emplea  
en una proporción que oscila entre el 0,5 y el 25%, basado  
en el peso de la composición poliol.

25                6. Procedimiento según la reivindicación 1, en  
el que la composición poliol es seleccionada entre el grupo  
consistente en polialcoholes, políesteres, poliéteres, po-  
liesteramidas y mezclas de ellos.

30                7. Procedimiento según la reivindicación 6, en  
el que la composición poliol es un poliol poliéter que lle-  
va incorporado por lo menos un agente retardador de la lla

325643 31



1 ma, seleccionado entre el grupo consistente en fósforo y antimonio.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el poliol poliéter contiene, en peso, del 2 al 30% aproximadamente de cloro y del 0,1 al 12% aproximadamente de antimonio.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el poliol poliéter tratado es mezclado, por lo menos, con otro compuesto polihidroxilo.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea un catalizador para la reacción del uretano.

15 11. Procedimiento de producción de espumas de poliuretano retardadoras de la llama, mediante reacción, en presencia de un agente insuflador, de un poliisocianato orgánico con una composición poliol que tenga por lo menos dos grupos hidroxilos por molécula y lleve incorporado por lo menos un halógeno como agente retardador de la llama, el método para evitar sustancialmente la degradación térmica -  
20 de grandes secciones de los citados productos espumados, - que comprende el tratamiento de la mencionada composición poliol, antes de su reacción, con el 0,5 al 25%, basado en el peso del poliol, de un compuesto que tenga por lo menos un grupo epóxido en su estructura.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto que contiene al grupo epóxido es óxido propilénico.

30 13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto que contiene el grupo epóxido es epi-

325643



1 clorohidrina.

14. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto que contiene al grupo epóxido es una resina epoxilica que tiene un valor epoxilo de, por lo menos, 0,10 por 100 g de la citada resina.

15. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la composición poliol es un poliol poliéter que contiene, en peso, del 2 al 30% aproximadamente de cloro y del 0,1 al 12% aproximadamente de antimonio.

10 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el poliol poliéter tratado es mezclado con, por lo menos, otro compuesto polihidroxilo.

15 17. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que se emplea un catalizador para la reacción del uretano.

18. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ESPUMAS DE POLIURETANO".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de Abril, 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30