



PATENTE DE INVENCION
I.C.I. Case No. D.18303.

326093

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIMEROS ESPON-
JOSOS RIGIDOS".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad ingle-
sa, residente en Imperial Chemical House, Mollbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a la producción de
polímeros esponjosos o celulares y, mas especialmente,
a polímeros esponjosos o celulares caracterizado por
la presencia en ellos de una estructura anular de iso-
cianurato.

5.

326093



Es ya conocido el fabricar polímeros de esta naturaleza caracterizado por la presencia en ellos de una serie de grupos uretano y que corrientemente se denominan espumas de poliuretano. Estas espumas se obtienen convencionalmente haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un poliolsolpolímero, en presencia de un agente generador de gas. Es conocido también el polimerizar poliisocianatos orgánicos para formar poliisocianatos polímeros que contengan una estructura anular de isocianurato, y utilizar los productos junto con poliisocianatos monómeros, en la preparación de espumas de poliuretano.

Este invento proporciona un procedimiento para la fabricación de espumas rígidas polímeras, caracterizado por la presencia en ellas de una estructura anular isocianurato; dicho procedimiento comprende el preparar una mezcla de reacción que contenga un sencillo poliisocianato orgánico como luego se define, un catalizador para la polimerización de isocianatos, un agente de insuflación y, opcionalmente, una cantidad de un compuesto hidroxidado de un peso molecular no superior a 300, suficiente, junto con cualquier otro material que contenga hidrógeno activo en la mezcla de reacción, para reaccionar con no más del 60% de los grupos isocianato, inicialmente presentes en el poliisocianato.

Los poliisocianatos orgánicos sencillos, susceptibles de emplearse en el procedimiento de este invento, incluyen poliisocianatos orgánicos monómeros que, opcionalmente, pueden asociarse con poliisocianatos de



- naturaleza polímera que pueden formarse durante la fabricación de dichos poliisocianatos monómeros y que a menudo se hallan presentes en los productos brutos. Así, por ejemplo, los diisocianatos de diarilmetano, pueden asociarse con proporciones variables de polifenilpoliisocianatos de polimetileno. Otros poliisocianatos susceptibles de emplearse, incluyen los productos sencillos de reacción obtenidos haciendo reaccionar un exceso de un poliisocianato monómero con un poliol monómero o una mezcla de polioles. Los cuerpos de isocianato más complejos, tales como los llamados prepolímeros obtenidos haciendo reaccionar poliisocianatos monómeros con polióles, poliéster o poliéter, no se consideran como poliisocianatos orgánicos sencillos, para el objeto de este invento.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Los Ejemplos de poliisocianatos orgánicos adecuados para usarse en el procedimiento de este invento, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano, 1,1-bis(4-isocianatofenil)ciclohexano, meta y para-diisocianatos de fenileno, diisocianato de 2,4-clorofenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, y diisocianato de 4,4'-difeniléter. Los triisocianatos de uso posible, incluyen el triisocianato de 2,4,4'-difeniléter. Los poliisocianatos pueden utilizarse en forma bruta o purificada. Los Ejemplos de otros poliisocianatos orgánicos adecuados, comprenden los productos de reacción de un exceso de diisocianato con un alcohol polihídrico tal como tri-
- 20.
 - 25.
 - 30.

326093



1950

metilol propano. Pueden usarse mezclas de poliisocianato. Los Ejemplos de poliisocianatos especialmente apropiados, incluyen las composiciones brutas diisocianato-diarilmetano obtenidas por la fosgenación de diaminodiarilmetanol

5. brutos que, a su vez, se preparan por la reacción de aminas aromáticas, por ejemplo anilina y toluidinas o mezclas de dichas aminas, con formaldehído. Los productos de reacción de aminas aromáticas con formaldehído, contienen diaminodiarilmetanol y también polirenil-poliaminas de funcionalidad superior a 2. Estas incluyen especialmente triaminas y también poliaminas de peso molecular más elevado. Las relaciones en las que las distintas poliaminas están presentes en el producto bruto, dependen en alto grado de la relación inicial de amina aromática a formaldehído. Con objeto de obtener un diaminodiarilmetanobruto, adecuado para usarse en la producción de un poliisocianato para emplearse en este invento, se prefiere que la relación molar de amina aromática a formaldehído esté comprendida entre 4:1 y 1,2:1 y con preferencia, entre 2,5:1 y 1,5:1. Pueden usarse también poliisocianatos brutos de este tipo, de los que se hayan retirado una parte de material difuncional, bien como diamina antes de la fosgenación, o como diisocianato después de ella.
- 10.
- 15.
- 20.
25. En la fosgenación del diaminoarilmetano bruto, las diaminas, triaminas y poliaminas superiores se convierten en los diisocianatos, trisocianatos y poliisocianatos correspondientes. Aunque las proporciones de los distintos componentes de la composición bruta de
30. diisocianatos estén muy influenciados por las proporciones



de las diferentes aminas presentes en la diamina bruta, es también posible que se desarrollen reacciones secundarias durante el procedimiento de fosgenación, dando por resultado proporciones mayores de funcionalidad ele-

5. vada e ingredientes de peso molecular elevado. Para usarse en el procedimiento de este invento, las composiciones brutas de diisocianato tienen, adecuadamente viscosidades del orden de 50 a 5.000 centipoises y, con preferencia de 200 a 1000 centipoises, a 25°C.

10. Las composiciones brutas de diisocianato-diarilmetano, usadas en el procedimiento de este invento tienen, con respecto a los diisocianatos puros, evidentes ventajas económicas. Además, se ha comprobado en muchos casos, que es técnicamente ventajoso utilizar

15. las composiciones brutas con respecto a los diisocianatos puros, tal como el diisocianato de difenilmetano destilado. En especial, la etapa de formación de espuma produce menos dificultad, al emplear las composiciones brutas, existiendo menos tendencia a la pérdida de

20. gas de la mezcla de reacción, con la resultante formación de productos densos o irregulares. Aunque estas ventajas se obtienen en grado considerables utilizando composiciones de diisocianato diarilmetano que

25. contengan de 5 a 70% en peso de poliisocianatos de funcionalidad superior a 2, resulta especialmente ventajoso el uso de composiciones que contengan de 20 a 60% de dichos poliisocianatos.

A veces resulta ventajoso utilizar poliisocianatos orgánicos que no contengan una proporción excesivamente elevada de cloro hidrolizable. Con objeto

30.

326093₂₈

ABR.



- de reducir el contenido de cloro hidrolizable de los poliisocianatos brutos, pueden tratarse con cal u otros materiales débilmente básicos, o, como variante, pueden calentarse a temperaturas de entre 150 y 220°C, mientras se hace pasar una corriente de gas inerte a través del líquido, para favorecer la eliminación del cloruro de hidrógeno. Este tratamiento, no solo reduce el contenido de cloro hidrolizable, y por tanto la cantidad de catalizador que ha de usarse en la fase posterior de formación de espuma, sino que además da por resultado algo de polimerización del isocianato que da origen a un producto de viscosidad superior. Estos productos son a menudo ventajosos por proporcionar mezclas espumosas o celulares menos expuestas al aplastamiento.
5. Los catalizadores que fomentan la polimerización de los productos formadores de isocianatos dotados de una estructura anular isocianurato, se han descrito detalladamente en la técnica anterior, incluyendo por ejemplo las Memorias de las Patentes nº 809, 809, 837, 120 y 856, 372 de los mismos Solicitantes.
10. Los catalizadores adecuados incluyen bases enérgicas tales como hidróxidos de amonio cuaternario, por ejemplo hidróxido de bencil-trimetilamonio, hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido potásico, y alcóxidos de metales alcalinos, por ejemplo metóxido sódico. Otros catalizadores adecuados, incluyen materiales de naturaleza básica mas débil, tales como sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato sódico, acetato potásico, 2-etilhexoato potásico, adipato potásico y benzoato sódico, algunas
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326093



- aminas terciarias, por ejemplo N-alquiletilenciminas y tris-3-dimetilaminopropil hexahidro-s-triazina y ftalimida potásica. Otros catalizadores adecuados, incluyen sales de metales no-básicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo octoato de plomo. En muchos casos es ventajoso emplear junto con los catalizadores antes citados, materiales que por sí mismos no son susceptibles de polimerizar isocianato en ningún grado apreciable. Estos materiales incluyen la mayoría de las aminas alifáticas terciarias, por ejemplo 1,4-diazabicyclo (2,2,2)octano y N,N-dimetilbencilamina, algunos compuestos metálicos orgánicos, por ejemplo octoato estannoso y dilaurato de estaño dibutilo y epóxidos, por ejemplo óxido de propileno, éter fenil glicidílico y el éter diglicidílico de 2,2-bis-4-hidroxifenilpropano. Algunas aminas terciarias, por ejemplo 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octano y N,N,dimetilciclohexilamina, se comportarán como catalizadores para la polimerización de isocianatos en presencia de epóxidos. Muchos de estos materiales, por ejemplo las aminas terciarias y los compuestos de estaño, son desde luego bien conocidos como catalizadores para la reacción entre isocianatos e hidroxicompuestos.

- La cantidad más adecuada de catalizador a utilizar, depende en grado muy elevado de la efectividad del catalizador especial en cuestión. En general resulta adecuado emplear de 0,1 a 5 y, mas corrientemente, de 0,5 a 5 y con preferencia de 0,5 a 3 partes en peso de catalizador por cada 100 partes en peso de poliisocianato orgánico.

326093



- Los agentes de insuflación susceptibles de usarse en el procedimiento de este invento, incluyen agua que reacciona con los grupos isocianato, formando dióxido de carbono. Las cantidades de agua que pueden utilizarse adecuadamente son de 0,1 a 2% sobre la base del peso de poliisocianato, Pueden usarse proporciones mas elevadas de agua, si así se desea pero no, con preferencia, en los casos en los que la estabilidad térmica o el aislamiento calorífico sean propiedades de importancia especial. Dado que el agua es un compuesto activo que contiene hidrógeno, la proporción usada ha de tenerse en cuenta al estudiar la cantidad de poliisocianato a emplear.
- 5.
- 10.

- Otros agentes de insuflación susceptibles de empleo, incluyen los líquidos inertes de bajo punto de ebullición que se vaporizan sometidos a la influencia de la reacción exotérmica de polimerización.
- 15.

- Los líquidos adecuados de bajo punto de ebullición, son líquidos inertes con respecto a los poliisocianatos orgánicos, y de puntos de ebullición no superiores a 100°C a la presión atmosférica y con preferencia entre -40°C y 50°C. Son ejemplos de estos líquidos los hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloruro de vinilideno, tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorometano, monoclorodifluorometano, diclorotetrafluoroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, dibromofluorometano y monobromotrifluorometano. Pueden usarse también mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos substi-
- 20.
- 25.
- 30.

326093



tuidos o no.

- La proporción más adecuada de líquido de bajo punto de ebullición, a emplear, depende de la densidad de espuma que se desee conseguir, y también de la presencia o ausencia de agua como agente de insuflación. En general las proporciones de 5 a 40 partes en peso, por cada 100 partes en peso de poliisocianato orgánico, se observa que proporcionan los resultados mas satisfactorios.
- 5.
10. En la mezcla de reacción puede incluirse también un compuesto hidroxidado de peso molecular no superior a 300. Puede ser un alcohol monohídrico, por ejemplo etanol o n-butanol, o un fenol monohídrico, por ejemplo fenol, cresoles o xilenoles pero, con preferencia, es un compuesto polihidroxidado, por ejemplo glicol etilénico, glicol dietilénico, 1,4-butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina o resorcinol, y los productos de reacción, de pesos moleculares no superiores a 300, de dichos compuestos polihidroxidados con
- 15.
20. óxidos de alquileo tales como óxido de etileno u óxido de propileno. La cantidad de compuesto hidroxidado, cuando se emplea, ha de ser suficiente, junto con cualquier otro material que contenga hidrógeno activo presente en la mezcla de reacción, especialmente agua, para reaccionar con no más del 60% de los grupos isocianato presentes en el poliisocianato al iniciarse la reacción. Corrientemente pueden usarse hasta 20 partes en peso de compuesto hidroxidado, por cada 100 partes en peso de poliisocianato. En general, el aumento de la cantidad
- 25.
30. de compuesto hidroxidado que se utiliza, facilita el pro-



- ceso de formación de espuma, pero tiende a reducir la rigidez y la estabilidad térmica del producto esponjoso o celular. La cantidad mas adecuada a usar en cualquier caso particular, puede hallarse fácilmente por ensayo.
5. Aunque pueden obtenerse espumas sin emplear compuesto hidroxidado de ninguna clase, en general se prefiere utilizar una cantidad de este compuesto suficiente, junto con cualesquiera otros materiales que contengan hidrógeno activo, presentes en la mezcla de reacción, para reaccionar con de 10% a 40% de los grupos isocianato inicialmente presentes en el poliisocianato.
10. Cuando se emplea un compuesto hidroxidado, para obtener espumas de rigidez y estabilidad térmica máximas es ventajoso que el peso molecular del compuesto hidroxidado no sea superior a 250.
- Así, la mezcla de reacción puede contener agentes de superficie activa susceptibles de servir para facilitar la homogeneización de los ingredientes y, en algunos casos, para regular la estructura celular del producto esponjoso. Los agentes adecuados incluyen copolímeros siloxano-oxialquileno y otros flúidos organopolisiloxánicos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, y copolímeros bloque de óxidos de etileno y propileno.
- 20.
25. Puede ser también ventajoso incluir un plastificador en la mezcla de reacción para la formación de espumas, a fin de reducir cualquier tendencia hácia la friabilidad de los productos. Los agentes convencionales de plastificación, son de empleo posible pero resulta especialmente conveniente el emplear los agentes que
- 30.



contienen fósforo y/o átomos halógenos y que por tanto aumenta la resistencia a la llama de los productos esponjosos. Estos agentes incluyen el fosfato de tricresilo, el fosfato de tris-2-cloroetilo, el fosfato de tris-cloropopilo y el fosfato de tris-2,3-dibromopropilo.

5.

En la mezcla de reacción, de formación de las espumas, pueden incorporarse también cargas; las adecuadas incluyen sulfato bórico, creta, amianto, sílice, silicato cálcico, alúmina, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y materiales fibrosos tales como fibras de nylon y de tereftalato de polietileno.

10.

Otros aditivos útiles, incluyen antioxidantes, por ejemplo, fenoles polihídricos, fenoles monohídricos substituídos, polifenoles, sulfuros, ditiocarbamatos, dialquilditiofosfatos, fosfitos, tiofosfitos, aminas aromáticas y disulfuros tetraalquil tiuram.

15.

A veces es también ventajoso incluir un polímero, formador de películas, termoplástico y de peso molecular elevado, en la mezcla de reacción formadora de espuma, con objeto de facilitar la retención del gas producido por la vaporización del líquido de bajo punto de ebullición. Es especialmente eficaz la etilcelulosa, pero otros polímeros de aplicación posible, incluyen otros éteres de celulosa, por ejemplo, metil celulosa, bencil celulosa, metil hidropopil celulosa y etil hidroxietil celulosa, ésteres de celulosa, por ejemplo acetato/butirato de celulosa, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, copolímeros cloruro de vinilo/acetato de vinilo, poliestireno y polímeros y copolímeros acrilato y metacrilato. El polímero formador de película

20.

25.

30.

326093



termoplástico y de elevado peso molecular, puede incorporarse en la mezcla de reacción en forma de una dispersión o solución en el poliisocianato orgánico u otro medio líquido adecuado. Aunque pueden usarse hasta 10 partes en peso de polímeros formador de película, para cada 100 partes en peso de poliisocianato orgánico, se prefiere emplear de 1 a 5 partes.

- Al aplicar el procedimiento de este invento, los ingredientes de la mezcla de reacción pueden mezclarse juntos de cualquier modo conveniente que asegure la mezcla rápida y uniforme de los materiales. Así, los ingredientes pueden mezclarse por partidas o de modo continuo, utilizando aparatos convencionales de suministro o distribución. Los distintos componentes pueden suministrarse separadamente al dispositivo mezclador o, como variante, pueden usarse mezclas previamente preparadas de ingredientes inertes mutuamente, con objeto de reducir el número de corrientes de componentes que precisen mezclarse en la etapa final. Resulta especialmente conveniente emplear un sistema de doble corriente, en el que una de las corrientes comprende el polioli de peso molecular no superior a 300, y el catalizador de polimerización, mientras que la otra corriente comprende el poliisocianato orgánico. Cuando se usa agua como agente de insuflación, se incluye con el polioli; los agentes volátiles e inertes de insuflación pueden incluirse con el polioli o con el poliisocianato. Otros agentes de uso posible, por ejemplo agentes de superficie activa y agentes de resistencia a la inflamación, pueden incorporarse en la mezcla de polioles, o en el poliisocianato,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- si no reaccionan con ellos. Resulta especialmente ventajoso, al emplear mezclas de dos corrientes, utilizar como catalizador de polimerización un compuesto metálico básico del tipo ya indicado, bien solo o en mezcla con
5. una amina terciaria. Así, las mezclas de un poliol con acetato potásico y una amina terciaria y otros aditivos opcionales, tienen estabilidad suficiente para almacenarse durante 48 horas o mas antes de mezclarse con el poliisocianato en la etapa de formación de espuma.
10. En algunos casos es ventajoso, para obtener espumas de las propiedades mas deseables, que la formación de las mismas se realice en moldes calentados, y que la espuma reciba un curado posterior a una elevada temperatura, por ejemplo 1 a 2 horas a una temperatura de alrededor de 100°C.
15. Si la mezcla de agentes volátiles de insuflación tiene un punto de ebullición inferior a la temperatura ambiente, puede ser conveniente preparar la mezcla de ingredientes sometida a presión. Al descargar desde la cámara de mezcla, la expansión se realiza parcialmente por volatilización de los agentes de insuflación, seguida por ulterior expansión en un molde, al curarse la mezcla posteriormente.
20. Las espumas polímeras rígidas obtenidas por el procedimiento de este invento, tienen propiedades excelentes a temperatura elevada, y, por tanto, son especialmente adecuadas para usarse en casos en los que puede aprovecharse por completo esta propiedad. En especial, las espumas se caracterizan por una resistencia superior
25. a la deformación a temperatura elevada, por ejemplo, tem-
- 30.

326093²⁸



- peraturas del orden de 100 a 250°C, y además por una resistencia muy aumentada a la conducción, incluso en el caso de no incorporar aditivos anti-inflamación. En realidad, muchas espumas preparadas por el procedimiento
5. de este invento, pueden clasificarse como de Clase I en el ensayo de "expansión superficial de la llama" especificado en la Norma Británica 476, Parte 1,1,953 (Prueba Pirométrica de Materiales de Construcción y Estructuras). Una buena espuma rígida de poliuretano, se clasifica corrientemente en la Clase 4, en relación con este ensayo.
- 10.

- Los productos de este invento son especialmente adecuados para usarse como materiales aislantes y como componentes para la construcción y las estructuras, especialmente cuando es posible su exposición a temperaturas elevadas y/o al fuego. Para aplicaciones estructurales, las espumas pueden usarse en forma de laminados con otros materiales tal como tableros de fibra prensada, amianto, cartón-yeso ó papel.
- 15.

- Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes en ponderales.
- 20.

- EJEMPLO 1 - Se mezclan 30 partes de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, destilado, con 7 partes de dicloruro de etileno, 0,2 parte de un copolímero siloxano-oxialquilenoleno, y 0,5 partes de tris(3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triazina. La mezcla reacciona para formar una espuma dura y basta de baja combustibilidad.
- 25.

- EJEMPLO 2 - Se mezclan 30 partes de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, destilado, con 8,6 partes de una solución al 10% de etil celulosa en cloruro de metileno,
- 30.



- 0,3 parte de un copolímero siloxano-oxialquileno, 0,5 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 0,5 parte de tris(3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triazina. La mezcla reacciona para formar una espuma rígida bastante basta de baja densidad.
5. EJEMPLO 3- Se mezclan 30 partes de una composición bruta de diisocianato de difenilmetano, que previamente se han tratado con cal para reducir el contenido de cloro hidrolizable a menos de 0,2%, con 4 partes de dicloruro de etileno, 2 partes de n-butanol, 0,3 parte de un copolímero siloxano-oxialquileno, 0,5 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 0,5 parte de tris(3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triazina. La mezcla reacciona para formar una espuma dura, de poros finos, de una densidad de 0,16 gramos/cm³, aproximadamente. La espuma no se reblandece ni retuerce al calentarse a 200°C durante 1 hora, y arde difícilmente.
10. EJEMPLO 4 - Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, pero sustituyendo las 4 partes de dicloruro de etileno por 6 partes de triclorofluorometano y aumentando la cantidad de n-butanol a 4 partes. La espuma obtenida tiene poros finos y una densidad de 0,04 gramos/cm³ aproximadamente. La espuma no se retuerce ni reblandece a 200°C.
15. EJEMPLO 5 - Se repite el Ejemplo 4 utilizando un diisocianato de difenilmetano, bruto, que se ha calentado a 180-190°C en una corriente de nitrógeno, durante 20 horas. El contenido de isocianato se reduce así de 86,4 a 80% de la teoría para el diisocianato de difenilmetano, y el cloro hidrolizable, de 0,4 a 0,17%. El producto esponjoso es análogo al del Ejemplo 4.
- 20.
- 25.
- 30.

32609328



- EJEMPLO 6 - Se repite el Ejemplo 5, substituyendo el n-butanol por 1 parte de etanol. La espuma obtenida es de poros finos pero bastante friable o quebradiza.
- EJEMPLO 7 - Se repite el Ejemplo 5, substituyendo el n-butanol por 2 partes de fenol. Se obtiene una espuma de poros muy finos bastante friable.
- 5.
- EJEMPLO 8 - Se prepara una espuma partiendo de 30 partes de diisocianato de difenilmetano bruto térmicamente tratado, 6 partes de triclorofluorometano, 2 partes de butano-1,4-diol, 0,3 parte de un copolímero de siloxano-oxialquileno, 0,5 parte de tris(3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triacina y 0,5 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano. La espuma tiene poros finos y es sólo ligeramente friable y se retuerce muy poco al calentarse durante 2 horas a 250°C.
- 10.
- EJEMPLO 9 - Se prepara una espuma partiendo de 30 partes de diisocianato bruto de difenilmetano, tratado térmicamente, con un contenido de diisocianato del 82,8% del teórico para el diisocianato difenilmetano, y un contenido de clorohidrolizable de 0,19%, o partes de triclorofluorometano, 2 partes de 1,2,6-hexanotriol, 0,3 parte de copolímero siloxano-oxialquileno, 0,3 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 0,5 parte de tris(3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triacina. La espuma es de poros finos y rígida.
- 15.
- EJEMPLO 10 - Se prepara una espuma partiendo de 100 partes del isocianato empleado en el Ejemplo 9, 20 partes de triclorofluorometano, 1 parte de copolímero siloxano-oxialquileno, 10 partes de butano-1,4-diol, 1 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)
- 20.
- 25.
- 30.

28 JUL 11 1966

326093

propano, 1 parte de N,N-dimetilciclohexilamina y 0,5 parte de octoato de plomo. La espuma es de poros finos y tiene una densidad de 0,045 gramos/cm³.

EJEMPLO 11 - Se preparan una serie de espumas utilizando

5. la formulación siguiente, con adición de las cantidades de compuesto metálico que luego se indican:

30 partes de diisocianato bruto de difenilmetano, térmicamente tratado, 6 partes de triclorofluorometano, 0,3 parte de copolímero de siloxano-oxialquileno, 2 partes de butano-1,4-diol, 0,5 parte de dimetilciclohexilamina y 1 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

10.

Compuestos metálicos añadidos

- (a) 2 partes de octoato de níquel
15. (b) 4 partes de una solución de naftenato cálcico en trementina mineral, conteniendo 4% de calcio
(c) 2 partes de octoato de cinc
(d) 2 partes de iso-octilato de zirconio
(e) 2 partes de iso-octilato de aluminio
20. (f) 2 partes de la sal de mercurio de una mezcla de ácidos grasos C₁₂-C₁₈.

EJEMPLO 12 - Se prepara una espuma como en el Ejemplo

- 11, pero empleando, en lugar del compuesto metálico, 25. 1 parte de una solución acuosa al 40% de hidróxido de bencil trimetilamonio. La espuma es de buena estructura y baja densidad.

EJEMPLO 13 - Se prepara una espuma partiendo de 30

- partes de diisocianato bruto de difenilmetano, térmicamente tratado, 6 partes de triclorofluorometano, 30. 0,3 parte de un copolímero siloxano-oxialquileno, 0,5

326093



parte de dimetilciclohexilamina, y una solución de 1 parte de borato de sodio glicol hexilénico en 2 partes de butano-1,4-diol. La espuma es de poros finos y de cura rápidamente.

5. EJEMPLO 14 - Se prepara una espuma partiendo de 30 partes de una mezcla 80:20 de diisocianatos de 2,4 y 2,6-tolileno, 0,3 parte de un copolímero siloxano-oxialquileno, 2 partes de butano-1,4-diol, 6 partes de tricloro-fluorometano, 0,2 parte de dimetil ciclohexilamina y 0,5 parte de octoato de plomo. La espuma producida es basta y de densidad elevada.
10. EJEMPLO 15 - Se mezclan 30 partes de un producto de reacción de una mezcla 80:20 de diisocianatos de 2,4 y 2,6-tolileno, con trimetilol propano y glicol dietilénico, de un contenido de isocianato de 36,7%, con 2 partes de butano-1,4-diol, 0,3 parte de un copolímero de siloxano-oxialquileno, 1 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 6 partes de triclorofluorometano, 0,5 parte de dimetilciclohexilamina y 0,5 parte de octoato de plomo. La mezcla forma una espuma incolora y rígida de poros finos.
15. EJEMPLO 16 - Se prepara una espuma de poros finos, rígida, mezclando los materiales siguientes: 33,5 partes de diisocianato bruto de difenilmetano, térmicamente tratado, 6 partes de triclorofluorometano, 2 partes de butano-1,4-diol, 1,65 partes de una solución al 33% de diazabicciclooctano en glicol dipropilénico, 0,33 parte de óxido de propileno y 0,3 parte de un copolímero siloxano-oxialquileno.
20. EJEMPLO 17 - Se prepara una espuma de poros finos y
- 25.
- 30.

326093 28



- rígida, mezclando los ingredientes siguientes: 30 partes de una composición de diisocianatodifenilmetano, bruto, 1 parte del éter diglicídilico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 7 partes de triclorofluorometano, 1,5 partes de glicol polipropilénico oxietilado, de peso molecular 1,900, que contiene aproximadamente 10% en peso de óxido etilénico combinado, 2 partes de butano-1,4-diol, 0,5 parte de dimetilciclohexilamina, y 0,25 parte de octoato de plomo.
- 5.
- 10.
- EJEMPLO 18 - Se prepara una solución de 2-etilhexoato potásico en 1,4-butano diol, disolviendo 29 partes de hidróxido potásico en 490 partes de diol, seguido por neutralización con 72 partes de ácido 2-etilhexoico. Se prepara una espuma rígida de poros finos, mezclando 2,4 partes de la solución anterior con 30 partes de una composición bruta de diisocianatodifenilmetano, 7 partes de triclorofluorometano, 1,5 partes de glicol polipropilénico oxietilado, (como en el Ejemplo 17) y 0,3 parte de tris-3-dimetilamino-propil hexahidro-s-triacina.
- 15.
- 20.
- EJEMPLO 19 - Se prepara una espuma mezclando los ingredientes siguientes: 30 partes de una composición de diisocianato de toluileno bruto, que contenga 72% de diisocianato de toluileno, 11 partes de triclorofluorometano, 1 parte del éter diglicídilico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 0,25 parte de octoato de plomo, 0,5 parte de dimetilciclohexilamina, 0,7 parte de un copolímero de siloxano-oxialquileno, y una solución de 0,2 parte de acetato potásico en 2 partes
- 25.
- 30.

326093 28



de butano-1,4-diol. La espuma es rígida y de poros finos pero algo friable. La friabilidad se reduce considerablemente calentando la espuma a 100°C durante 4 horas.

- EJEMPLO 20 - Se prepara una espuma rígida mezclando 30 partes de una composición de diisocianato de difenilmetano, bruto, con 6 partes de triclorofluorometano, 2 partes de trietanolamina, 1 parte del éter diglicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 0,5 parte de octoato de plomo, 0,5 parte de dimetilbencilamina y 0,3 parte de un copolímero de siloxano-oxialquileno.
- 5.
- 10.
- EJEMPLO 21 - Se prepara una espuma rígida mezclando 30 partes del 1,1-bis(4-isocianatofenil)ciclohexano, 6 partes de triclorofluorometano, 2 partes de butano-1,4-diol, 0,25 parte de octoato de plomo, 0,5 parte de dimetilbencilamina, 1 parte del éter glicídico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 0,3 parte de un copolímero de siloxano-oxialquileno.
- 15.
- EJEMPLO 22 - Se disuelve, calentando, 0,7 parte de acetato potásico en 6,7 partes de butano-1,4-diol, y la solución se mezcla con 1 parte de dimetilciclohexilamina, 10 partes de fosfato de tris- β -cloroetilo, 2 partes de un copolímero de siloxano-oxialquileno y 0,2 parte de agua. Se mezclan 7 partes de la solución así obtenida, con 30 partes de una composición de diisocianato-difenilmetano y 7 partes de triclorofluorometano, para formar una espuma rígida, de poros finos y baja densidad. El resto de la solución se conserva durante 48 horas a la temperatura ambiente. Permanece clara, y cuando se emplea para preparar una espuma como antes se indica, proporciona un cuerpo esponjoso de propiedades análogas. Por
- 20.
- 25.
- 30.



el contrario, una mezcla preparada partiendo de 6,7 partes de butano-1,4-diol, 0,5 parte de octoato de plomo, 1 parte de dimetilbencilamina, 10 partes de fosfato de tris- β -cloroetilo y 2 partes de un copolímero de siloxano-oxialquileno, es sólomente estable durante un período limitado, después del cual se inicia la precipitación de sólidos.

- EJEMPLO 23 - Una mezcla que contiene 100 partes de composición bruta de diisocianato difenilmetano, 10 partes de triclorofluorometano y 2 partes de un copolímero de siloxano-oxialquileno, se mezcla continuamente con una mezcla que contenga 1 parte de trietanolamina oxipropilada de valor hidroxilo 530 mg. KOH/g, 6,7 partes de 1,4-butano diol, 0,1 parte de trietanolamina, 0,5 parte de octoato de plomo, 0,5 parte de un condensado de alquilfenol óxido de etileno, 1 parte de N,N-dimetilbencilamina, 10 partes de fosfato de tris- β -cloroetilo, 3 partes del éter diglicídilico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y una parte de un copolímero siloxano oxialquileno. En un molde calentado a 40°C, de dimensiones internas, 0,558 x 0,406 x 0,076 metros, se descarga mezcla suficiente para producir una espuma de una densidad de 0,04 gramos/cm³. Después de terminar la formación de espuma, el molde y el contenido se calientan a 100°C durante 2 horas. Al realizar el ensayo de acuerdo con la Norma Británica 475, parte 1, 1,953, la espuma se clasifica en la Clase I.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

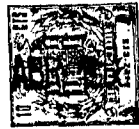


- indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 29 de abril de 1965, nº 18116/65, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la fabricación de polímeros esponjosos rígidos"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la fabricación de polímeros esponjosos rígidos, en los que está presente una estructura anular isocianurato, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla de reactivos compuesta por un poliisocianato orgánico sencillo, un catalizador para la polimerización de isocianatos, un agente de insuflación y, opcionalmente, una cantidad de un compuesto hidroxidado de un peso molecular no superior a 300, suficiente, junto con cualesquiera otros materiales que contengan hidrógeno activo presentes en la mezcla de reacción, para reaccionar con no más del 60% de los grupos isocianato primitivamente presentes en el poliisocianato.

- 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato es una composición de diisocianato diarilmetano bruto, obtenida por la fosgenación de un diaminodiarilmetano bruto.

- 3.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el diamino diarilmetano bruto, es el producto de reacción de una amina aromática y de formaldehído,



en una relación molar comprendida entre 4:1 y 1,2:1.

4.- Procedimiento según reivindicación 3, caracterizado porque la relación molar está comprendida entre 2,5:1 y 1,5:1.

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque la composición de diisocianato bruto, tiene una viscosidad del orden de 50 a 5000 centipoises a 25°C.

10. 6.- Procedimiento según reivindicación 5, caracterizado porque la viscosidad es del orden de 200 a 1000 centipoises a 25°C.

15. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque la composición bruta de diisocianato diarilmetano, comprende de 5 a 70% en peso de poliisocianatos de funcionalidad superior a 2.

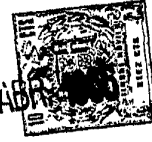
20. 8.-Procedimiento según reivindicación 7, caracterizado porque la composición bruta de diisocianato diarilmetano, contiene de 20 a 60% en peso de poliisocianatos de funcionalidad superior a 2.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque la composición bruta de diisocianato-diarilmetano, es una composición bruta de diisocianato difenilmetano.

25. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador para la polimerización de isocianatos se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5 y con preferencia de 0,5 a 3 partes en peso, por cada 100 partes en peso de poliisocianato orgánico.

30.

32609328



5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de reacción formadora de espuma contiene de 0,1 a 2% de agua como agente de insuflación, sobre la base del peso de poliisocianato.
10. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla formadora de espuma contiene de 5 a 40% partes en peso de un agente volátil e inerte de insuflación, por cada 100 partes en peso de poliisocianato.
15. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidroxí-compuesto es un polihidroxí-compuesto.
20. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de hidroxí-compuesto usada es suficiente, junto con cualesquiera otros materiales que contengan hidrógeno activo, presentes en la mezcla de reacción, para reaccionar con de 10 a 40% de los grupos isocianato primitivamente presentes en el poliisocianato.
25. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción formadora de espuma, se realiza combinando dos componentes, uno que contiene el poliisocianato orgánico y los materiales inertes para el mismo, y el otro que comprende el catalizador de polimerización y cualesquiera materiales reactivos con el isocianato.
30. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador para la polimerización de isocianatos, es



una sal alcalina de un ácido carboxílico.

17.- Procedimiento según reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador es acetato potásico.

5. 18.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene, sobre la base de partes en peso, 100 partes de poliisocianato orgánico, de 0,5 a 5 partes de catalizador de polimerización, de 0 a 20 partes de un alcohol o fenol de peso molecular no superior a 250 y de 5 a 40 partes de un líquido de bajo punto de ebullición, que se vaporice bajo la influencia de la reacción exotérmica.

10.

19.- Procedimiento según reivindicación 18, caracterizado porque el poliisocianato orgánico es una composición de diisocianato-difenilmetano bruto.

15.

20. Procedimiento para la fabricación de polímeros esponjosos rígidos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 ABR. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz