

326937

Case 457.814-C



326937

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
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:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIESTER A BASE DE ALMIDON Y FOSFORO"

La presente invención se refiere a éteres poli-
hidroxipolioxialcoholénicos a base de almidón y fósforo,
y a un procedimiento para prepararlos.

Las espumas de poliuretano se han usado en la
5 preparación de paneles estructurales, aislamiento, cojines,
almohadas, colchones, y similares. En general, estas espu-
mas se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato orgá-
nico con un polioliol, en presencia de un agente formador de
espuma, y de un catalizador. Se han hecho grandes esfuer-
10 zos para reducir el coste de preparación de estas espumas.



Debido al bajo coste del almidón, se han hecho esfuerzos para emplear almidón como poliol reaccionante en la preparación de espumas de uretano. El uso de almidón directamente ha resultado no ser satisfactorio, debido a las malas propiedades físicas de la espuma resultante. El almidón oxialcoholado produce espumas satisfactorias, pero la oxialcoholación directa del almidón provoca la degradación o descomposición del almidón, y se obtiene un producto cuyas propiedades químicas o físicas no son uniformes.

Un procedimiento satisfactorio para utilizar almidón como componente en la preparación de espumas de poliuretano implica la adición de almidón a un alcohol polivalente que contiene al menos 2 grupos hidroxilo, en proporción equivalente a por lo menos 0,5 moles del alcohol por mol de peso unitario de glucosa del almidón, en presencia de un catalizador ácido. La mezcla de reacción resultante es luego oxialcoholada, produciendo un poliéter poliol adecuado para su uso en la preparación de espumas de poliuretano de excelentes propiedades físicas. Aunque una proporción sustancial del poliéter poliol está basada en almidón, una proporción significativa del poliéter está aún formada por el alcohol, relativamente caro. Al aumentar la proporción de almidón en tal poliéter aumenta la funcionalidad del sistema, y disminuye el coste del poliéter. Como resultado, se perfeccionan las propiedades de las espumas de poliuretano resultantes, y se disminuye el coste de la preparación de espuma de poliuretano a partir del poliéter.

Aunque estas técnicas producen poliéteres a

326937



20

base de almidón, de bajo coste, las espumas de uretano preparadas a partir de estos poliéteres no siempre tienen las deseables propiedades de retardación de llama. Aunque se reconoce en general que la presencia de grandes proporciones de átomos de nitrógeno, fósforo y/o cloro, refuerza la resistencia de las espumas de uretano a la llama, las técnicas actuales de adición de estos componentes a las espumas de uretano no son completamente satisfactorias. Actualmente hay gran necesidad de disponer de poliéteres de bajo coste, capaces de producir una espuma de uretano que sea sustancialmente resistente a la llama.

Un objeto primordial de la invención es superar las desventajas inherentes a las técnicas antes conocidas, empleadas en la preparación de compuestos de poliéter poliol a base de almidón.

Se ha descubierto ahora que los objetos de la invención se consiguen mezclando almidón con ácido fosfórico, a temperatura elevada, y oxialcoholando la mezcla resultante, para producir un poliéter a base de almidón y fósforo, útil como reaccionante en la preparación de espumas de uretano que tienen propiedades satisfactorias de retardación de llama. En otra realización de la invención, se mezcla un alcohol polivalente con almidón hidrolizado, y la mezcla resultante, con o sin oxialcoholación previa, se mezcla con ácido fosfórico, y esta mezcla es luego oxialcoholada, produciendo un poliéter a base de almidón y fósforo. El resultante poliéter oxialcoholado es también útil como reaccionante en la preparación de espumas de uretano que tienen propiedades satisfactorias de



retardación de llama.

El poliéter a base de almidón y fósforo, de la presente invención, se puede preparar a partir de cualquier almidón, es decir, cualquier compuesto que tenga la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_x$. Estos compuestos son carbohidratos o polisacáridos, que existen en la naturaleza, en muchas células de plantas. Entre los almidones típicos que se pueden emplear convenientemente se incluyen el almidón de patata, almidón de maíz, almidones clorados, almidón de arroz, almidón de tapioca, almidón de trigo, mezclas de los mismos, y similares. Desde el punto de vista económico, se prefieren el almidón de patata y el almidón de maíz. El almidón puede estar en forma anhidra, o en la etapa húmeda, por ejemplo conteniendo tanto como aproximadamente 20% en peso de agua.

En la preparación de los poliéteres de la invención se puede emplear cualquier ácido fosfórico de que se disponga. Desde los puntos de vista de economía, disponibilidad y facilidad de manipulación, entre los ácidos fosfóricos preferidos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los ácidos fosfóricos que contienen de aproximadamente 80 a aproximadamente 120% en peso de H_3PO_4 . Entre los grados de que se dispone en el comercio, actualmente disponibles, que tienen concentraciones dentro de este intervalo, se incluyen el ácido fosfórico de 85%, ácido fosfórico de 100%, ácido fosfórico de 105% que contiene aproximadamente 76% de P_2O_5 , ácido fosfórico de 115% que contiene aproximadamente 84% de P_2O_5 , anhídrido fosfórico que contiene 100% de P_2O_5 , y mezclas de los mismos.

Para preparar el poliéter a base de almidón y

326937



fósforo, de la invención, se puede emplear convenientemente cualquier compuesto que contenga un 1,2-óxido. Son típicos entre tales compuestos los óxidos de alcoholeno, especialmente los ácidos de alcoholeno inferior, que contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono (que son los preferidos), óxidos de arilo-alcoholo, y óxidos de cicloalcoholeno. Entre los reaccionantes específicos se incluyen, pero sin limitarse a ellos, el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, glicidol, óxido de isobutileno, óxido de tetrametileno, óxido de n-hexilo, epinalohidrina, óxido de ciclobutileno, óxido de ciclohexileno, y mezclas de los mismos.

No se necesita ningún catalizador para efectuar la reacción entre el almidón, ácido fosfórico y 1,2-óxido, ya que el ácido fosfórico reaccionante actúa generalmente como catalizador. Sin embargo, si se desean preparar poliéteres de mayor peso molecular con menores índices de hidroxilo, se pueden añadir otras sustancias catalíticas a la masa de reacción. El catalizador puede ser cualquier catalizador ácido inorgánico o de Lewis. El ácido de Lewis preferido es el trifluoruro de boro. Entre otros catalizadores ácidos de Lewis representativos se incluyen, pero sin limitarse a ellos, el tricloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de titanio, tetracloruro de estaño, cloruro férrico, y arcillas ácidas tales como arcilla Tonsil. Entre otros catalizadores ácidos adecuados se incluyen los ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido nítrico y similares.

En una realización de la invención, se añade un



alcohol polivalente al almidón y ácido fosfórico, antes de la oxialcoholación. En esta realización se puede emplear cualquier alcohol polivalente que contenga al menos 2 grupos hidroxilo, para preparar el poliéter a base de almidón, de la invención. Se prefiere emplear glicerina, etilén-glicol, propilén-glicol, sorbita y similares, debido a su disponibilidad y facilidad de reacción. Sin embargo, entre los alcoholes polivalentes que se pueden emplear convenientemente se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, la pentaeritrita, hexanotriol, sacarosa, trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,2-butanodiol, dietilén-glicol, trietilén-glicol, 2-buteno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, 3-cloro-1,2-propano-diol, 2-cloro-1,3-propanodiol, y mezclas de los mismos.

Se pueden emplear diversos métodos para efectuar el procedimiento de la invención. En una realización de la invención, se añade almidón a una cantidad suficiente de ácido fosfórico para mantener la masa de reacción en estado fluido, bajo las condiciones de temperatura y presión empleadas. Si se desea, el almidón se puede añadir en uno o más incrementos, hasta que se he añadido todo el almidón requerido. Luego se añade el óxido de alcoholeno a la mezcla de almidón y ácido fosfórico, en tal proporción que se obtenga el grado deseado de oxialcoholación. En otra realización se mezcla un alcohol polivalente con almidón hidrolizado, con o sin oxialcoholación previa, y la mezcla resultante se sigue mezclando con ácido fosfórico, y luego se oxialcohila. En aún otra realización, el ácido fosfórico es oxialcoholado previamente hasta el grado deseado, y luego es mezclado con el almidón, para obte-

326937 20 MAY



ner el nuevo poliéter a base de almidón y fósforo, de la invención.

La proporción entre reaccionantes no es crítica, con tal de que la proporción de almidón sin reaccionar, en la masa de reacción, no sea mayor de la cantidad necesaria para mantener a la masa de reacción en estado fluido. La proporción de ácido fosfórico es generalmente equivalente a una concentración molar de P_2O_5 comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10, y preferiblemente entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 3 moles de P_2O_5 por peso de la unidad de glucosa del almidón. Si se desea se pueden emplear mayores proporciones de ácido fosfórico. La proporción de ácido fosfórico puede disminuir por debajo de una relación molar entre P_2O_5 y el peso de la unidad de glucosa del almidón, de 0,5 a 1, cuando se emplea un disolvente adecuado para efectuar la reacción.

Cada peso de la unidad de glucosa del almidón es equivalente a 162 g de almidón, en estado anhidro. Normalmente, cada peso de la unidad de glucosa del almidón contiene agua asociada con él. En una realización preferida de la presente invención, se añade con el almidón, o con los ácidos fosfóricos- una pequeña cantidad de agua, preferiblemente no más de aproximadamente 2 moles, o 36 g, por peso de la unidad de glucosa del almidón. Sin embargo, si se desea, puede haber presentes menores o mayores proporciones de agua.

La proporción de óxido de alcoholeno que se puede añadir a los reaccionantes está limitada tan solo por la cantidad de ácido libre y/o catalizador que pueda

326937



haber presente. La mezcla formada al mezclar almidón y ácido fosfórico, como se ha descrito antes, contiene radicales hidroxilo proporcionados por el ácido fosfórico, de los cuales se dispone para reaccionar con el óxido de alcoholeno. Además, la glucosa, el alcohol y el agua, si está presente, proporcionan radicales hidroxilo, de los que se dispone para reaccionar con el óxido de alcoholeno, siempre que haya ácido libre y/o catalizador presentes en el sistema. Así, la mínima cantidad de óxido de alcoholeno que reaccionará con la mezcla formada al mezclar almidón y ácido fosfórico, es aproximadamente equivalente a 1 mol de óxido de alcoholeno por radical hidroxilo presente como ácido fosfórico. Sin embargo, la proporción de óxido de alcoholeno que se añade normalmente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por radical hidroxilo presente en el sistema, incluyendo los radicales hidroxilo proporcionados por el ácido fosfórico, glucosa, agua, almidón, y cualquier otra fuente de radicales hidroxilo que puede haber presente en el sistema.

Cuando se emplea un alcohol polivalente, la proporción está comprendida generalmente entre aproximadamente 0,2 y 4, y preferiblemente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0 moles de alcohol por peso de la unidad de glucosa del almidón.

Cuando se emplea un catalizador adicional distinto del ácido fosfórico, la proporción de catalizador añadido es de al menos aproximadamente 0,05% y preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% sobre el peso combinado de los reaccionantes.

326937



La reacción entre almidón, ácido fosfórico y óxido de alcoholeno, y poliol, si se emplea, es acelerada por el uso de temperaturas altas, es decir, preferiblemente comprendidas entre aproximadamente 30 y aproximadamente 120°C. Se pueden emplear temperaturas mayores de 120°C, pero generalmente hay descomposición a temperaturas mayores que esta, durante los primeros momentos de la oxialcoholación. La temperatura específica de la reacción variará según el grado de terminación, reaccionantes empleados, tiempo de reacción, presión, y otras condiciones de reacción. Análogamente, el tiempo de reacción variará según la temperatura de reacción, reaccionantes empleados, y cantidades de los mismos.

En un método preferido para efectuar el procedimiento de la presente invención, se añade lentamente al ácido fosfórico una parte del almidón necesario, a temperatura ambiente, mientras se conservan los reaccionantes en estado fluido. Se añade una porción adicional de almidón, a temperatura comprendida entre aproximadamente 60 y aproximadamente 120°C, manteniendo el sistema constantemente fluido. Una vez añadido el almidón necesario, se puede mantener la mezcla de reacción, si se desea, a esta temperatura alta durante al menos aproximadamente 5 min, y en general durante no más de 1 hora, antes de la oxialcoholación. Cuando se emplea como reaccionante un alcohol polivalente, se prefiere añadir el ácido fosfórico a la mezcla de reacción de almidón y alcohol.

Aunque no se desea estar limitados por la teoría, se cree que el almidón se degrada en presencia del agua y ácido fosfórico, formando glucosa, y que algo de



glucosa reaccionará con los ácidos fosfóricos, principal-
mente con los ácidos polifosfóricos, formando fosfatos
dihidrogenados de glucosa. Después se puede efectuar la
oxialcoholación, con o sin separación de cualquier exce-
5 so de agua presente. Cuando no se separa el agua, el agua
será oxialcoholada, y producirá un diol oxialcoholado, co-
mo constituyente del poliéter a base de almidón y fósforo.
Los resultantes dioles, de menor punto de ebullición, se
pueden eliminar del sistema, o no, antes de que reaccionen
10 con el isocianato orgánico para formar la espuma de poli-
uretano. La separación de los dioles de menor punto de ebu-
llición depende del uso final del poliéter a base de al-
midón y fósforo, ya que la presencia de los dioles de me-
nor punto de ebullición puede ser ventajosa en la prepara-
15 ción de ciertas espumas de poliuretano.

En otra realización de la operación inicial de
la invención, se hace reaccionar con el óxido de alcohol
no una mezcla de almidón y agua, que contiene una propor-
ción de agua mayor que la necesaria para hidrolizar el al-
20 midón, formando in situ el glicol correspondiente, propor-
cionando así todo o parte del alcohol polivalente neces-
ario para la operación inicial.

Una vez completada la reacción del almidón,
agua y ácido fosfórico, en la operación inicial, y una vez
25 hecha, o no, la separación de agua, según los casos, se
efectúa la oxialcoholación de la mezcla de almidón degra-
dado y ácido fosfórico, añadiendo a la misma óxido de al-
coholeno, mientras se mantiene la temperatura aproximada-
mente entre 30 y 120°C. Preferiblemente se emplean las me-
30 nores temperaturas durante la reacción con el óxido de

326937



NY 1056

alcoholeno, ya que esta reacción es exotérmica. El periodo de adición del óxido de alcoholeno variará con el grado de oxialcoholación deseado.

5 Cuando se desea preparar un poliéter que tenga una relación relativamente grande entre almidón y ácido fosfórico, el almidón se añade a la masa de reacción en dos o más incrementos. Por ejemplo, se añade un pequeño incremento al total de ácido fosfórico necesario, seguido por el óxido de alcoholeno suficiente para oxialco-
10 hilar la proporción de almidón añadida a la masa de reacción. A la masa de reacción resultante se añade un segundo incremento de almidón, seguido por adición de una segunda porción de óxido de alcoholeno. Esta adición por incrementos del almidón, seguida por adición por incrementos de óxido de alcoholeno, se puede repetir hasta que se
15 obtenga la relación deseada entre almidón y ácido fosfórico, y luego se añade el óxido de alcoholeno suficiente para producir un poliéter a base de almidón y fósforo, que tenga un índice de hidroxilo dentro del intervalo deseado.

20 El producto de reacción resultante, preparado por cualquiera de las realizaciones antes indicadas, se purifica por destilación de volátiles, tales como óxido de alcoholeno que no ha reaccionado, y productos secundarios de bajo punto de ebullición, no deseados, a vacío, a
25 una temperatura adecuada, por ejemplo de aproximadamente 60 a aproximadamente 100°C. El producto resultante tiene un pH comprendido entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 5,5 y se puede usar para preparar espumas de uretano sin más tratamiento. Sin embargo, si se necesita un poliéter
30 que tenga un pH mayor, se puede emplear una base inor

326937

20 MAY 1967



gánica (por ejemplo NaOH, KOH, CaOH) o una base orgánica (por ejemplo trietanolamina, trietilamina, trimetilamina), para elevar el pH al nivel deseado. Para este fin se emplea preferiblemente la trietanolamina. Si se desea, se puede emplear una filtración, u otra técnica de separación entre sólidos y líquidos, para separar cualquier sólido que pueda haber presente, pero esta operación de separación no es necesaria.

Los éteres polihidroxi polioxialcoholénicos a base de almidón y fósforo, preparados según este procedimiento, tienen una viscosidad relativamente baja y excelentes propiedades físicas, que los hacen adecuados para su uso en la preparación de espumas de poliuretano. Cuando estos poliéteres a base de almidón se emplean en la preparación de espumas rígidas de poliuretano, el índice de hidroxilo del poliéter debe estar comprendido entre 300 y aproximadamente 800. En la preparación de espumas semirígidas de poliuretano, el índice de hidroxilo del poliéster a base de almidón debe estar comprendido entre aproximadamente 100 y aproximadamente 300. En la preparación de espumas flexibles de poliuretano, el índice de hidroxilo del poliéter a base de almidón debe ser de aproximadamente 30 a aproximadamente 100.

En la preparación de espumas de poliuretano a partir de los poliéteres a base de almidón y fósforo, se puede emplear tanto el llamado "método de un solo paso" como la "técnica del semiprepolímero".

En la preparación de las espumas de poliuretano no se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico, incluyendo diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos.

326937 20



Se prefieren los poliisocianatos orgánicos, debido a su disponibilidad en el comercio, especialmente polimetilén poliisocianatos (PAPI), polímeros de 2,4- y 2,6-toluéndiisocianato, y similares. Entre otros ejemplos típicos de isocianatos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los siguientes: metilén-bis-(4-fenilisocianato), 3,3'-bitolilén-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifeniléndiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, hexametiléndiisocianato, 1,4-feniléndiisocianato, 2,4-toluéndiisocianato, 2,6-toluéndiisocianato, y mezclas de los mismos, ya sea en su forma pura o cruda, conteniendo generalmente esta última forma polímeros de los isocianatos especificados. La cantidad de isocianato empleada en la preparación de las espumas de poliuretano debe ser suficiente para proporcionar al menos 0,7 grupos NCO, basado en el número de grupos hidroxilo presentes en el poliéter de la presente invención, a base de almidón y fósforo, el número de grupos hidroxilo de cualquier aditivo empleado, y el número de grupos hidroxilo empleados en el agente de hinchamiento. Se puede emplear convenientemente un exceso del compuesto isocianato; sin embargo, esto es generalmente indeseable, debido al alto coste de los compuestos isocianato. Por tanto, es preferible emplear no más de 1,25 grupos NCO, basado en el número de grupos hidroxilo, y preferiblemente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,15 grupos NCO.

Las espumas de poliuretano se preparan en presencia de un agente de hinchamiento y un catalizador de la reacción. El agente de hinchamiento usado puede ser cualquiera de los conocidos como útiles para este fin, tal como agua, los hidrocarburos halogenados, y mezclas de los



mismos. Entre los hidrocarburos halogenados típicos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los siguientes: monofluorotriclorometano, difluorodichlorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, cloruro de metileno, cloro
5 formo, tetracloruro de carbono, y mezclas de los mismos. La cantidad de agente de hinchamiento empleada puede variar en amplio intervalo. Sin embargo, generalmente, los hidrocarburos halogenados se emplean en cantidad de 1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de poliéter de
10 la presente invención, a base de almidón y fósforo, y el agua se emplea generalmente en cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliéter de la presente invención, a base de almidón y fósforo.

Las espumas de poliuretano se preparan en pre
15 sencia de una cantidad catalítica de un catalizador de reacción. El catalizador empleado puede ser cualquiera de los catalizadores conocidos como útiles para este fin, incluyendo aminas terciarias y sales metálicas. Entre las aminas terciarias típicas se incluyen, aunque sin limitar
20 se a ellas, las siguientes: N-metilmorfolina, N-hidroxietil morfolina, trietilénamina, trietilamina, trimetilamina, y mezclas de las mismas. Entre las sales metálicas típicas se incluyen, por ejemplo, las sales de antimonio, estaño y hierro, por ejemplo dilaurato de dibutil-estaño, octato
25 estannoso, etc, y mezclas de las mismas. En términos generales, el catalizador se emplea en cantidad de 0,1 a 2,0% en peso, basado en el poliéter de la presente invención, a base de almidón y fósforo.

Las espumas de poliuretano de la presente in-
30 vención se pueden preparar directamente por reacción entre

326937 20



el poliéter a base de almidón y fósforo, y el poliisocianato orgánico, en presencia de un agente de hinchamiento y un catalizador de la reacción. Opcionalmente, se pueden emplear diversos aditivos en la preparación de espumas de poliuretano, para conseguir propiedades específicas. Entre los ejemplos de tales aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los siguientes: ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, compuestos monohidroxi, compuestos monohidroxi, compuestos polihidroxi, etc.

Algunos de los poliéteres a base de almidón y fósforo, empleados en la presente invención, se caracterizan por su gran viscosidad a temperatura ambiente. En estos casos, para preparar la espuma de poliuretano, será necesario aplicar calor, para reducir la viscosidad, o mezclarlo con un material de menor viscosidad. Esto se puede efectuar convenientemente mezclando un poliéter a base de almidón y fósforo, que tenga menor viscosidad, con un poliéter a base de almidón y fósforo, que tenga mayor viscosidad.

En la preparación de los compuestos de poliuretano de la presente invención, se prefiere emplear pequeñas cantidades de un tensoactivo, para perfeccionar la estructura de las celdas de la espuma de poliuretano. Son típicos entre tales tensoactivos los aceites de silicona, y los jabones. En general, se emplean hasta 2 partes en peso de tensoactivo por 100 partes de poliéter a base de almidón y fósforo.

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



pueden añadir cargas, tales como arcilla, sulfato cálcico o fosfato amónico, para disminuir el coste y perfeccionar las propiedades físicas. Se pueden añadir ingredientes tales como colorantes para dar color, y se puede añadir fibra de vidrio, amianto o fibras sintéticas, para dar resistencia. Además, se pueden añadir plastificantes, desodorantes y antioxidantes.

En los siguientes ejemplos, el almidón que se empleó contenía, asociado con él, aproximadamente de 10 a 15% en peso de agua. Todas las partes y tantos por ciento son en peso, salvo que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

En el matraz de reacción se cargaron 116 g de ácido fosfórico grado normal, del 85%, que se calentaron a de 90 a 95°C. Luego se añadieron al ácido fosfórico caliente 180 g de almidón que contenía 10% de agua, mientras se mantenía la temperatura a de 90 a 95°C. Mientras el sistema estaba a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C durante 1 hora, se hidrolizó el almidón a carbonhidratos inferiores, principalmente glucosa. Luego se añadieron 300 g de H_3PO_4 al 105%, y se mezclaron bien con el sistema. Luego se añadió óxido de propileno a la mezcla de reacción, mientras se mantenía la temperatura a de 70 a 90°C. La reacción estaba completa cuando no se consumía más óxido de propileno. (después de añadir 1560 g de óxido de propileno). Una hora después de la reacción se separaron los volátiles del sistema, a 80°C y 1 mm, durante 1 hora.

326937

20 M



Análisis de poliéter

	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Indice de hidroxilo	=	425
	Indice de ácido	=	0,23
5	pH	=	5,1
	% de fósforo	=	5,6
	Viscosidad a 25°C	=	2370 cps

EJEMPLO 2

Se cargaron en el matraz de reacción 58 g de ácido fosfórico de grado normal al 85%, y 235 g de ácido fosfórico al 105%. Luego se añadieron a la mezcla 135 g de almidón, a temperatura ambiente, y el sistema se calentó a 90°C. Luego se añadió la segunda porción del almidón (135g), manteniendo la temperatura a 90°C. Después de un periodo de mezclado de media hora, a de 90 a 95°C, se inició la adición de óxido de propileno. La reacción fué completa cuando no se consumió más óxido de propileno (se añadieron 1330 g de óxido de propileno). Una hora después de la reacción se separaron los volátiles, a 80°C y 1 mm, durante 1 hora.

Análisis del poliéter

	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Indice de hidróxilo	=	473
	Indice de ácido	=	0,2
25	pH	=	5,0
	% de fósforo	=	5,0
	Viscosidad a 25°C	=	6500 cps

326937



EJEMPLO 3

Se siguió propoxilando el poliéter preparado como en el Ejemplo 2, introduciendo en el producto eterato de BF_3 , para catalizar el sistema. Se usó una proporción de 0,2% en peso de eterato de BF_3 , sobre el poliéter intermedio. Después de separar los volátiles del producto final, a 80°C y 1 mm durante 1 hora, los resultados analíticos fueron los siguientes:

	<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
10	Indice de hidroxilo	=	402
	Indice de ácido	=	0,6
	pH	=	4,5
	Viscosidad a 25°C	=	3680 cps

EJEMPLO 4

15 Se introdujeron 180 g de almidón en 230 g de ácido fosfórico al 85%, a temperatura ambiente. El sistema se calentó a 90°C , y se añadieron 200 g de óxido de propileno. Manteniendo el sistema a 120°C durante 2 horas, el almidón se hidrolizó a carbohidratos de menor peso molecular, principalmente glucosa. Después se separaron del sistema los volátiles, principalmente agua, a 30°C y 1 mm durante 1 hora. Luego se continuó la adición de óxido de propileno, a de 75 a 85°C , hasta que ya no se consumió más óxido de propileno. La cantidad total de óxido de pro-
20 pileno añadido fué de 970 g. Después de separar los volátiles a 80°C y 1 mm, durante 1 hora, los resultados analíti-
25

326937 20



cos del residuo líquido de poliéter fueron los siguientes:

	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Indice de hidróxilo	=	528
	Indice de ácido	=	0,73
5	pH	=	5,00
	% de fósforo	=	5,00
	Viscosidad a 25°C	=	8240 cps

EJEMPLO 5

Se añadieron 180 g de almidón a 173 g de ácido fosfórico al 85%, a de 80 a 90°C. Después de la adición del almidón, el sistema se mantuvo a de 80 a 90°C durante 1 hora. Luego se añadió una mezcla de 55 g de P_2O_5 y 94 g de ácido fosfórico al 105%, a de 100 a 105°C. El sistema era exotérmico, y se enfrió con un baño de agua. Luego se añadió óxido de propileno a la mezcla homogénea, a de 60 a 85°C, hasta que ya no se consumió más óxido de propileno. La cantidad de óxido de propileno añadido fué de 1320 g. Después de separar los volátiles a 80°C y 1 mm, durante 1 hora, los resultados analíticos fueron los siguientes:

	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Indice de hidroxilo	=	437
	Indice de ácido	=	0,13
	pH	=	5,0
25	Viscosidad a 25°C	=	4160 cps

EJEMPLO 6

En un recipiente purgado con nitrógeno se cargaron sucesivamente 3,17 partes de ácido fosfórico al 85%, y 13,1 partes de ácido fosfórico al 105%. La mezcla de ácidos se calentó a 50°C, y se mezclaron con el ácido aproximadamente 7,55 partes de almidón de maiz que contenía aproximadamente 10% de agua. La mezcla resultante se calentó a 90°C, añadiéndose a la mezcla 7,55 partes adicionales de almidón de maiz, mientras se mantenía una purga de nitrógeno en el recipiente, la temperatura del reactor se mantuvo a 90°C durante aproximadamente media hora, tras el cual tiempo se aumentó la temperatura a 105°C. Se añadió óxido de propileno mientras se mantenía la temperatura aproximadamente entre 100 y 110°C. Se necesitaron aproximadamente 7 horas para añadir 74,2 partes de óxido de propileno. Los reaccionantes se retuvieron en el reactor, con agitación, a la misma temperatura, durante aproximadamente una hora después de haberse añadido todo el óxido de propileno.

Al final de este periodo, el producto de reacción se sometió a separación bajo vacío, a temperatura de aproximadamente 85 a 95°C, para separar el óxido de propileno que no había reaccionado, y los productos secundarios volátiles. Luego se filtró el residuo líquido a través de un filtro de pulir, a temperatura de aproximadamente 80 a 85°C. Los análisis del poliéter resultante fueron los siguientes:

326937

20



	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Indice de hidroxilo	=	473
	Volátiles	=	0,4%
	Agua	=	0,07%
5	Indice de ácido	=	0,24
	pH	=	5,8
	Peróxidos	=	0 %
	Viscosidad a 24°C	=	2800 cps
	Materia en suspensión	=	nada

10

EJEMPLO 7

Se añadieron 2 g de catalizador de tetrametilbutanodiamina, 2 g de aceite de silicona y 34g de trifluoroclorometano a 100 g del producto del ejemplo 2, y la mezcla se agitó hasta que fué homogénea. Luego se añadieron 121 g de polimetilénpolifenilisocianato (PAPI). La mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 19 seg, se vertió en un molde, y se dejó curar a temperatura ambiente, formando una espuma rígida de poliuretano que tenía fina estructura de celdas, y un peso específico de 3,25 kg/m³.

	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Resistencia a la compresión kg/cm ²	=	2,2
	Porosidad, % de celdas cerradas	=	86,0
	Factor K	=	0,133
25	Tamaño de celdas, mm ²	=	2,3
	Propiedad de arder	=	no arde *
	Envejecimiento en húmedo, % de cambio de volumen:		

0-3390

*

326937

20



- a. 7 días, 70°C, 100% humedad = 13,8
- b. Baja temperatura, 7 días,
-29°C = -0,6
- c. Calor seco, 7 días, 70°C = 1,0

5 ✱ Según se determina por ASTM 1692-D-59T

EJEMPLO 8

Se preparó una espuma rígida de poliuretano, según el ejemplo 7, a partir de los siguientes ingredientes: 100 g del producto del ejemplo 4, 2 g de tetrametilbutanodiamina, 2 g de aceite de silicona, 37 g de trifluoroclorometano, 134 g de polimetilénpolifenilisocianato (PAPI).

La espuma rígida de poliuretano resultante tenía fina estructura de celda, y un peso específico de 3,1 kg/m³. Otras propiedades las siguientes fueron:

<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
Resistencia a la compresión, kg/cm ²	=	2,2
Porosidad, % de celdas cerradas	=	87,0
Factor K	=	0,131
20 Tamaño de celda, mm ²	=	2,1
Propiedad de arder	=	no arde
Envejecimiento en húmedo, % de cambio de volumen		
a. 7 días, 70°C, humedad 100%	=	13,7
25 b. Baja temperatura, 7 días, -29°C	=	-1,0
c. Calor seco, 7 días, 70°C	=	2,7

326937 20



EJEMPLO 9

En un recipiente de reacción se cargaron 184 g de glicerina y 3 cc de eterato de BF_3 , y se llevó gradualmente la temperatura a 130°C . En este momento se añadieron a la mezcla caliente de glicerina y BF_3 360 g de almidón que contenía 10% de agua. La temperatura se mantuvo a 130°C hasta que el ensayo con yodo indicó que no había almidón presente (ausencia de color azul usando una solución de KI-I_2 en agua para el ensayo). Cuando el ensayo del almidón fué negativo, se introdujeron en el sistema 350 g de ácido fosfórico al 100%, y se separó el agua, a 80°C y 1 mm de vacío. Luego se añadió óxido de propileno. La reacción fué completa cuando cesó la absorción de óxido de propileno. Se añadió aproximadamente 50% de óxido de propileno a 105°C , 25% a 90°C , y 25% a 80°C . Luego se separaron los volátiles a 140°C y 1 mm, durante 2 horas.

Análisis del poliéter

	<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
	Indice de hidroxilo	=	425
20	Indice de ácido	=	0,8
	pH	=	4,0
	% de fósforo	=	5,4
	Viscosidad a 25°C	=	17,000 cps

EJEMPLO 10

25 Se cargaron en el recipiente de reacción 92 g

3269370 MAY



de glicerina y 4 cc de eterato de BF_3 , y se calentó a 130°C . Luego se introdujeron en el sistema 360 g de almidón. La temperatura se mantuvo a 130°C hasta que el ensayo con yodo indicó que no había almidón presente. Después

5 se añadieron 120 g de óxido de propileno, a de 115 a 125°C . Después de la adición de óxido de propileno, se cargaron en el sistema 3 cc de eterato de BF_3 , y la temperatura se aumentó a 130°C . Se añadieron al sistema 360 g de almidón, y la temperatura se mantuvo a 130°C hasta que el ensayo con yodo indicó que se había hidrolizado todo el almidón.

10 Luego se añadió óxido de propileno (180 g) a de 115 a 125°C . Cuando todo el óxido de propileno fué consumido por el sistema, se añadieron 3 cc de eterato de BF_3 a 115°C , y se añadieron 360 g de almidón a 130°C . Luego se

15 añadió el óxido de propileno suficiente para producir un producto propoxilado que tenía un índice de hidroxilo igual a 500. Se cargaron 600 g de este producto prepropoxilado, y 294 g de H_3PO_4 (100%) en un recipiente de reacción, y se propoxilaron hasta obtener el producto deseado.

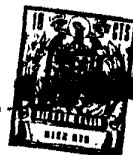
20 Este poliéter a base de almidón, glicerina y ácido fosfórico, dió los siguientes resultados analíticos:

	<u>Propiedad</u>	=	<u>Valor</u>
	Índice de hidroxilo	=	343
	Índice de ácido	=	0,11
25	pH	=	5,0
	% de fósforo	=	4,9
	Viscosidad a 25°C	=	6000 cps

EJEMPLO 11

Este poliéter se preparó por el método de Ejem-

326937 20



plio 9, salvo en que se usó ácido fosfórico al 105%, en vez de ácido al 100%.

Análisis del poliéter

	<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
5	Indice de hidroxilo	=	410
	Indice de ácido	=	1,6
	pH	=	7,2
	% de fósforo	=	5,0

EJEMPLO 12

10 Este poliéter se preparó por el método del ejemplo 10, salvo en que se usó HCl como catalizador, en vez de eterato de BF_3 ; la relación molar almidón/glicerina fué 4:1, en vez de 6:1; y se usó ácido fosfórico al 105%, en vez de ácido al 100%. Los resultados analíticos fueron
15 los siguientes:

	<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
	Indice de hidroxilo	=	428
	Indice de ácido	=	0,96
	pH	=	7,1
20	% de fósforo	=	5,5
	Viscosidad a 25°C	=	6000 cps

EJEMPLO 13

Este poliéter se preparó por el método del

326937

20



Ejemplo 2, salvo en que se usó óxido de etileno en vez de óxido de propileno, como agente de oxialcoholación.

ANÁLISIS del poliéter

	<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
5	Indice de hidroxilo	=	429
	Indice de ácido	, =	0,9
	pH	=	4,7
	% de fósforo	=	4,5

Ejemplo 14

10 En un recipiente de reacción se cargaron 460 g de glicerina y 12,5 cc de eterato de BF_3 , y se calentaron a 130°C . Luego se introdujeron 900 g de almidón en el líquido caliente, y se mantuvieron a de 125 a 140°C durante 1 hora. Después se añadieron 2500 g de óxido de propileno.

15 Una hora después de la reacción se separaron los volátiles, a 150°C y 1 mm durante 3 horas. El producto tenía un índice de hidroxilo igual a 526, y un índice de ácido igual a 0,05. Se mezclaron 660 g de este poliéter, a temperatura ambiente, con 330 g de H_3PO_4 (100%), y se propoxiló hasta

20 que no se consumió más óxido de propileno. Tras separación de los volátiles, el producto tenía las siguientes propiedades:

	<u>Propiedad</u>		<u>Valor</u>
	Indice de hidroxilo	=	400
25	Indice de ácido	=	0,03
	% de fósforo	=	4,55

326937

20



Ejemplo 15

Se añadieron 1,5 g de aceite de silicona, 3,0 g de catalizador de tetrametilbutanodiamina y 28 g de trifluoroclorometano a 100 g del producto del Ejemplo 9, y se agitó la mezcla hasta que fue homogénea. Luego se añadieron 107 g de polimetilénpolifenilisocianato (PAPI). La mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 17 seg, se vertió en un molde y se dejó curar a temperatura ambiente, formando una espuma rígida de poliuretano que tenía fina estructura de celda, un peso específico de 3,25 kg/m³, con buena resistencia y buena estabilidad de dimensiones.

Ejemplo 16

Se preparó una espuma rígida de poliuretano, según el Ejemplo 14, a partir de los siguientes ingredientes: 100 g del producto del Ejemplo 14, 30 g de trifluoroclorometano, 1,5 g de aceite de silicona, 2,0 g de tetrametilbutanodiamina, y 101,0 g de polimetilénpolifenilisocianato (PAPI).

La espuma rígida de poliuretano resultante tenía fina estructura de celda, un peso específico de 3,4 kg/m³, una resistencia a la compresión igual a 1,96 kg/cm², y un factor K igual a 0,120. La espuma no tenía la propiedad de arder.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 21 de Mayo



de 1965, bajo el número 457.814, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

- 5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si guientes:
- 10 1.- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar al midón con ácido fosfórico, a temperatura elevada; hacer reaccionar un óxido de alcoholeno con la mezcla resultante, para efectuar su oxialcoholación; y recuperar el poliéter a base de almidón y fósforo, así producido.
- 15 2.- Procedimiento según el punto 1, caracte- rizado por el hecho de que la proporción de óxido de alco hileno es la suficiente para producir un poliéter, a base de almidón y fósforo, que tenga un índice de hidroxilo com prendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 800.
- 20 3.- Procedimiento según el punto 1, caracte- rizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es un óxido de alcoholeno inferior.
- 25 4.- Procedimiento según el punto 1, caracte- rizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de propileno.

326937 20



5.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de etileno.

5 6.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es una mezcla de óxido de propileno y óxido de alcoholeno.

7.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho almidón es almidón de patata.

10 8.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho almidón es almidón de maíz.

9.- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar almidón con ácido fosfórico que contiene de aproximadamente 80 a aproximadamente 120% en peso de H_3PO_4 , en proporción equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 moles de equivalentes de P_2O_5 , de dicho ácido fosfórico, por peso de la unidad de glucosa del almidón, a temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y aproximadamente 120°C; hacer reaccionar la mezcla resultante con un óxido de alcoholeno, siendo la proporción de óxido de alcoholeno equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por mol de radicales hidroxilo presentes en dicha mezcla; y recuperar el poliéter a base de almidón y fósforo, así producido.

10.- Procedimiento según el punto 9, caracterizado por el hecho de que dicho almidón es almidón de patata.

30 11.- Procedimiento según el punto 9, caracte-



rizado por el hecho de que dicho almidón es almidón de maíz.

5 12.- Procedimiento según el punto 9, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de propileno.

10 13.- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar almidón con un ácido fosfórico que contiene de aproximadamente 80 a aproximadamente 120% en peso de H_3PO_4 , en proporción equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 moles de equivalente de P_2O_5 , de dicho ácido fosfórico, por peso de la unidad de glucosa del almidón, a temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y aproximadamente 120°C; hacer reaccionar la mezcla resultante con un
15 óxido de alcoholeno, siendo la proporción de óxido de alcoholeno equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por mol de radicales hidroxilo presentes en dicha mezcla; añadir a la resultante mezcla oxialcoholada una proporción catalítica de un catalizador ácido, y una proporción adicional de óxido de alcoholeno, en proporción equivalente a de aproximadamente
20 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por mol de radicales hidroxilo presentes en dicha mezcla oxialcoholada; y recuperar el poliéter a base de almidón y fósforo
25 así producido.

14.- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar almidón con un ácido fosfórico que contiene de aproximadamente 80 a aproximadamente 120% en peso de H_3PO_4 , en proporción equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente
30

326937

20



10 moles de equivalentes de P_2O_5 , de dicho ácido fosfórico, por peso de la unidad de glucosa del almidón, a temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y aproximadamente 120°C; hacer reaccionar la mezcla resultante con un óxido de alcoholeno, siendo la proporción de óxido de alcoholeno equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por mol de radicales hidroxilo presentes en dicha mezcla; añadir a la resultante mezcla oxialcoholada una proporción catalítica de un catalizador ácido, y almidón, en proporción menor que la eficaz para la solidificación de la mezcla de reacción, y un óxido de alcoholeno, equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por mol de radicales hidroxilo presentes en dicha mezcla oxialcoholada; y recuperar el poliéter a base de almidón y fósforo, así producido.

15.- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar un ácido fosfórico que tiene una concentración de H_3PO_4 mayor del 100%, con una proporción de suficiente de un ácido fosfórico que tiene una concentración de H_3PO_4 menor del 100%, para producir una mezcla de ácido fosfórico que tiene una concentración de H_3PO_4 aproximadamente igual al 100%; mezclar con la resultante mezcla ácida aproximadamente 1,5 pesos de la unidad de glucosa del almidón, por mol de H_3PO_4 inicialmente presente en dicha mezcla ácida, a temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y aproximadamente 70°C; calentar la mezcla resultante, de ácido fosfórico y almidón, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 80 y aproximadamente 100°C; mezclar la mezcla resultante



con una porción adicional de aproximadamente 1,5 pesos de la unidad de glucosa del almidón, por mol de H_3PO_4 inicialmente presente en dicha mezcla ácida, mientras se mantiene su temperatura entre aproximadamente 80 y aproximadamente 100°C durante de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 min; aumentar luego la temperatura a de aproximadamente 100 a aproximadamente 110°C; añadir a la masa de reacción calentada, formada mezclando dichas porciones de almidón con dichas porciones de ácido fosfórico, un óxido de alcoholeno equivalente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moles de óxido de alcoholeno por mol de radicales hidroxilo presentes en dicha masa de reacción calentada, durante un periodo de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 horas; conservar la resultante masa de reacción a esta última temperatura, durante un periodo adicional de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 min después de haberse completado la adición de dicho óxido de alcoholeno; separar los materiales volátiles de la resultante masa de reacción oxialcoholada; y recuperar un poliéter a base de almidón y fósforo, del residuo líquido resultante.

16.- Procedimiento según el punto 15, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de propileno.

17.- Procedimiento según el punto 15, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de etileno.

18.- Procedimiento según el punto 15, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

19.- Procedimiento según el punto 15, carac-

326937

20 MAY



terizado por el hecho de que dicho almidón es almidón de maiz.

5

20.- Procedimiento según el punto 15, caracterizado por el hecho de que dicho almidón es almidón de patata.

10

21.- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar almidón, ácido fosfórico y un alcohol polivalente, a una temperatura elevada; hacer reaccionar un óxido de alcoholeno con la mezcla resultante, para efectuar su oxialcoholación; y recuperar el poliéter a base de almidón y fósforo, así producido.

15

22.- Procedimiento según el punto 21, caracterizado por el hecho de que la proporción de alcohol polivalente está comprendida entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 4 moles de alcohol por peso de la unidad de glucosa del almidón.

20

23.- Procedimiento según el punto 21, caracterizado por el hecho de que dicho alcohol polivalente es glicerina.

24.- Procedimiento según el punto 21, caracterizado por el hecho de que dicho alcohol polivalente es propilénglicol.

25

25.- Procedimiento según el punto 21, caracterizado por el hecho de que dicho alcohol es etilénglicol.

30

26.- Mejoras introducidas en la preparación de espumas de poliuretano, caracterizadas por el producto de reacción de: (1) un poliéter a base de almidón y fósforo, preparado haciendo reaccionar (a) un óxido de alcohol



no, (b) almidón, y (c) ácido fosfórico; (2) un poliisocianato orgánico, en cantidad de al menos 0,7 grupos NCO, basado en el número de grupos hidroxilo presentes; y (3) un agente de hinchamiento; (4) en presencia de un catalizador de la reacción.

27.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho poliéter tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 30 a aproximadamente 800.

28.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es un óxido de alcoholeno inferior.

29.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es epíclorhidrina.

30.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de propileno.

31.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es óxido de etileno.

32.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho óxido de alcoholeno es una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

33.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho almidón es almidón de patata.

34.- Mejoras según el punto 26, caracterizadas por el hecho de que dicho almidón es almidón de patata.

35.- Mejoras, caracterizadas por el producto

326937²⁰ MA



de reacción de: (1) un poliéter a base de almidón y fósforo, preparado haciendo reaccionar (a) un óxido de alcoholileno, (b) almidón, (c) ácido fosfórico, y (d) alcohol polivalente; (2) un poliisocianato orgánico, en cantidad
5 de al menos 0,7 grupos NCO, basado en el número de grupos hidroxilo presentes, y (3) un agente de hinchamiento; (4) en presencia de un catalizador de la reacción.

36.- Mejoras según el punto 35, caracterizadas por el hecho de que dicho alcohol polivalente es glicerina, etilénglicol o propilénglicol.
10

37.- Mejoras según el punto 35, caracterizadas por el hecho de que dicho alcohol polivalente es sorbita.

38.- Procedimiento para preparar un poliéter
15 a base de almidón y fósforo, caracterizado por mezclar almidón con un alcohol polivalente, para producir una mezcla de reacción; mezclar ácido fosfórico con dicha mezcla de reacción, a una temperatura elevada; hacer reaccionar un óxido de alcoholileno con la mezcla resultante, para efectuar su oxialcoholación; y recuperar de ella el poliéter
20 a base de almidón y fósforo.

39.- Procedimiento según el punto 38, caracterizado por el hecho de que la proporción de alcohol polivalente es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 4 moles de alcohol por peso de la unidad de glucosa del almidón.
25

40.- Procedimiento según el punto 38, caracterizado por el hecho de que dicho alcohol polivalente es glicerina.

41.- Procedimiento según el punto 38, caracterizado por el hecho de que dicho alcohol polivalente es pro
30

326937

20



etilénglicol.

42.- Procedimiento según el punto 38, caracterizado por el hecho de que dicho alcohol es etilénglicol.

5 43.- Procedimiento según el punto 38, caracterizado por el hecho de que dicha mezcla de reacción es oxialcoholada antes de la adición de dicho ácido fosfórico.

44 .- Procedimiento para preparar un poliéter a base de almidón y fósforo.

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

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 MAY. 1955

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.