

22 ABR. 1967



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 19257

339639

339639

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE ESPUMAS  
POLIMERAS RIGIDAS.

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
inglesa, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a la producción  
de polímeros celulares y, de una forma más parti-  
cular, a polímeros celulares que se caracterizan  
por la presencia en los mismos de una estructura  
de cicloisocianurato.

5.



Actualmente ya se conoce la manufactura de poli-

meros celulares que se caracterizan por la presencia en los mismos de una pluralidad de grupos de uretano y que se denominan corrientemente espumas de poliuretano. Dichas

5. espumas se elaboran normalmente haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un poliol polímero en presencia de un agente espumante. También se conoce la operación de llevar a cabo la citada reacción en presencia de un catalizador capaz de polimerizar grupos isocianato para formar estructuras de isocianurato pero se ha podido averiguar que los procedimientos de este tipo no ofrecen ventajas suficientes sobre los procedimientos empleados con poliuretano para que resulten aceptables desde un punto de vista comercial.
- 10.

15. El presente invento proporciona un procedimiento para la manufactura de espumas polímeras rígidas caracterizado por la presencia en las mismas de una estructura de cicloisocianurato, cuyo procedimiento comprende el hacer reaccionar, en presencia de un agente espumante y un catalizador de polimerización de isocianatos, un poliol que tiene un peso molecular superior a 300 y un diisocianatodiarilalcano crudo que contiene de un 5 a un 70% en peso de poliisocianatos de funcionalidad superior a dos, hallándose presente este compuesto en una cantidad que proporcione al menos 1,7 equivalentes del grupo isocianato por cada equivalente de hidrógeno activo.
- 20.
- 25.

Los compuestos de diisocianatodiarilalcano empleados en el procedimiento del presente invento son esencialmente mezclas de diisocianatodiarilalcanos y poliisocianatos correspondientes de funcionalidad superior a dos y

30.

339639 1967



- preparados mediante la fosgenación de diaminodiarilalcanos  
crudos que, a su vez, se preparan mediante la reacción de  
aminas aromáticas como por ejemplo anilina, cloroanilinas,  
toluidinas o toliendiaminas, o las mezclas de dichas aminas,
5. con un aldehído o una acetona. Según es bien sabido, los  
productos de la reacción de aminas aromáticas con aldehídos  
o cetonas contienen diaminodiarilalcanos y también poliami-  
nas de polifenilo de funcionalidad superior a dos. Estas  
comprenden en particular las triaminas pero asimismo las
10. poliaminas de peso molecular superior. Las proporciones en  
que se hallan presentes las diversas poliaminas en el pro-  
ducto crudo dependen con mucho de la proporción de origen  
de amina aromática con respecto al aldehído o cetona. Los  
diaminodiarilalcanos apropiados para ser usados en la pro-
15. ducción de poliisocianatos según el presente invento pueden  
prepararse empleando proporciones molares de amina aromáti-  
ca respecto al aldehído o cetona comprendidas entre 4:1 y  
1,2:1 y particularmente comprendidas entre 2,5:1 y 1,5:1.  
También se pueden usar compuestos de poliisocianato de los
20. que se ha extraído una proporción del material difuncional  
bien en forma de diamina antes de la fosgenación o como dii-  
socianato después.

Son de particular importancia los compuestos de  
diisocianatodiarilmetano derivados de las poliaminas produ-  
cidas por la reacción de aminas aromáticas, particularmente

25. anilina, con formaldehído.

En la fosgenación de diaminodiarilalcano crudo se  
convierten las diaminas, triaminas y poliaminas superiores  
en los diisocianatos correspondientes, triisocianatos y po-  
liisocianatos. A pesar de que las proporciones de los diver-

30.

339639



Los componentes de la composición <sup>1967</sup> de diisocianato crudo

se hallan determinadas con mucho por las proporciones de las diversas aminas presentes en la diamina cruda, es posible también que ocurran reacciones secundarias durante

5. el proceso de fosgenación dando por resultado proporciones mayores de ingrediente de alta funcionalidad y elevado peso molecular. Los compuestos de diisocianato crudo apropiados para su empleo en el proceso de elaboración de este invento tienen viscosidades del orden de 50 a 5000 y normalmente de 200 a 1000 centipoises a 25°C.

10. Los compuestos de diisocianatodiarilalcano crudo empleados con el procedimiento del presente invento ofrecen ventajas de índole económica con respecto a los diisocianatos puros. Además, se ha descubierto que, desde
15. el punto de vista técnico, supone una ventaja el uso de compuestos crudos si se compara con los diisocianatos puros como es el diisocianatodifenilmetano destilado. En particular, la etapa de espumado ofrece menos dificultad cuando se emplean compuestos crudos, existiendo una menor tendencia
20. hacia la pérdida de gas de la mezcla de la reacción con su consiguiente formación de productos irregulares y densos. A pesar de que se obtienen estas ventajas en un grado considerable empleando compuestos de diisocianatodiarilalcano crudo que contienen de un 5 a un 70% en peso
25. de poliisocianatos de funcionalidad superior a dos, supone una ventaja particular emplear composiciones que contengan de un 20 a un 60% en peso de dichos poliisocianatos.

30. La forma más apropiada de empleo del compuesto de diisocianatodiarilalcano es la de utilizar una cantidad que proporcione de 3 a 10 y, preferiblemente, de 4 a 6,7



- equivalentes de grupo de diisocianato por cada equivalente de hidrógeno activo en la mezcla de la reacción. En los grupos hidroxilo del poliol hay presentes átomos de hidrógeno activo como asimismo en cualquiera de los grupos carboxilo del mismo. También puede haber presentes átomos de hidrógeno activo en otro componentes de la mezcla de la reacción de espumado, por ejemplo como grupos hidroxilo en agentes no iónicos de superficie activa que se pueden emplear en pequeñas cantidades. Igualmente se puede emplear en ocasiones agua en pequeñas cantidades como agente espumante.
- 5.
- 10.

- El poliol presente en la mezcla de la reacción de espumado puede ser cualquier poliol que tenga un peso molecular superior a 300. Los polioles que tienen pesos moleculares superiores a 300 son actualmente bien conocidos como asimismo los métodos a emplear para su preparación. Son particularmente apropiados para su uso en las composiciones del presente invento los polioles preparados mediante la reacción de uno o más óxidos de alquileo con un compuesto que contenga una pluralidad de átomos de hidrógeno activo. Los óxidos de alquileo apropiados son aquellos que comprenden óxido de etileno, epiclorohidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Si se desea se pueden usar mezclas de dos o más óxidos o, como variante adicional, se puede hacer reaccionar el compuesto que contiene hidrógeno activo con dos o más óxidos de alquileo en etapas sucesivas, por ejemplo usando óxido de propileno en una primera etapa y óxido de etileno en la segunda. Los compuestos que contienen una pluralidad de átomos de hidró-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

339639



- geno activo con los que se pueden hacer reaccionar los óxidos de alquileno comprenden el agua, amoniaco, hidrazina, ácido cianúrico, fósforo, ácidos fosfórico o fosfónico, compuestos polihidroxi, como por ejemplo etilenglicol,
5. propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritrol, sorbitol, sucrosa, productos de la reacción de fenol-formaldehido, resorcinol y fluroglucinol, aminoalcoholes como por ejemplo monoetanolamina y dietanolamina, poliaminas como, por ejemplo, etilendiamina, hexametilendiamina, tolilendiaminas y diaminodifenilmetanos y ácidos policarboxílicos como, por ejemplo, el ácido adipico, ácido tereftálico y ácido trimésico. Las condiciones de la reacción entre el óxido de alquileno y el compuesto que contiene hidrógeno activo pueden ser las empleadas ampliamente en técnicas anteriores usando, por ejemplo,
10. catalizadores básicos como es el hidróxido potásico o catalizadores ácidos como es el trifluoruro de boro. Los productos de la reacción pueden tener pesos moleculares comprendidos entre 300 y 8000 según la cantidad de óxido de alquileno que reaccione con el compuesto que contiene hidrógeno activo.
- 15.
- 20.

Otros polioles con pesos moleculares superiores a 300 que se pueden emplear comprenden los poliésteres, politioésteres, poliacetales y productos de condensación de fenol-formaldehido.

25.

Resulta muy conveniente usar polioles que se encuentren en estado líquido a 50°C y preferiblemente los que se hallen en estado líquido a temperatura ambiente.

Los agentes espumantes que pueden usarse en el procedimiento del presente invento comprenden el agua, que

30.

339639



reacciona con los grupos de isocianato formando dióxido de carbono. Las cantidades de agua apropiadas son las comprendidas entre un 0,1 y un 2% en peso basado en el peso del poliisocianato. Otros agentes que se pueden emplear en lugar del agua o además del agua comprenden los líquidos de baja temperatura de ebullición que vaporizan bajo la influencia de la reacción de polimerización exotérmica.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Son líquidos apropiados de baja temperatura de ebullición los líquidos inertes hacia el poliisocianato orgánico y que tengan temperaturas de ebullición que no excedan de 100°C a presión atmosférica y, preferiblemente de -40°C a 50°C. Se pueden citar como ejemplos de dichos líquidos los hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloruro de vinilideno y en particular los hidrocarburos fluorados tales como el triclorofluormetano, diclorodifluormetano, dicloromonofluormetano, monoclorodifluormetano, diclorotetrafluoretano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano, dibromofluormetano y monobromotrifluoretano. También se pueden usar mezclas de estos líquidos de bajas temperaturas de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o sin sustituir. Tales líquidos se suelen emplear en cantidades del 5 al 40% del peso del poliisocianato.

En técnicas anteriores se han empleado ampliamente los catalizadores que promueven la polimerización de productos formadores de isocianatos que contienen una estructura de ciclo-isocianurato, según se describe, por ejemplo, en nuestras solicitudes Nos. 809.809, 837.120 y 856.372.

22 ABR. 1967

339639



- Los catalizadores apropiados comprenden bases concentradas tales como los hidróxidos de amonio cuaternario, v.g., hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido potásico
5. y alcóxidos de metal alcalino, por ejemplo metóxido de sodio. Otros catalizadores apropiados comprenden materiales de una naturaleza básica más débil como son las sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, v.g., acetato de sodio, acetato de potasio, 2-etilexato de potasio,
10. adipato de potasio y benzoato de sodio, ciertas aminas terciarias como, por ejemplo, N-alquiletileniminas, N-(2-dimetilaminoetil(-N'-metilpiperazina y tri-3-dimetilaminopropil hexahidro-s-triazina. Otros catalizadores apropiados comprenden las sales de metal no básico de ácidos carboxílicos como, por ejemplo, el octoato de plomo. En muchos
15. casos supone una ventaja usar junto con los catalizadores citados materiales que de por sí no puedan polimerizar isocianatos en un grado sustancial. Tales materiales comprenden la mayoría de las aminas terciarias alifáticas como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2] octano
20. y N,N-dimetilvencilamina, ciertos compuestos de metales orgánicos como, por ejemplo, octoato estannoso y dilaurato de dibutilestano y epóxidos como, por ejemplo, el óxido de propileno, glicidil fenil éter y diglicidil éter de
25. 2,2-di-4-hidroxifenil propano. Algunas aminas terciarias como es la 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 como por ejemplo, las aminas
30. terciarias y compuestos del estaño con, naturalmente, muy



conocidos como catalizadores para la reacción entre los isocianatos y los compuestos hidroxilados. ABR. 1967

5. La cantidad más apropiada de catalizador que se debe usar depende con mucho de la efectividad del catalizador particular en cuestión. En general es preferible usar una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 5%, preferiblemente entre un 0,5 y un 3% en peso de catalizador basado en el peso del poliisocianato orgánico.

10. También se puede incluir en las mezclas de la reacción de espumado otros aditivos de los tipos empleados normalmente en la producción de materiales celulares a partir de poliisocianatos orgánicos.

15. Así, la mezcla de la reacción puede contener agentes de superficie activa que puedan ayudar a la homogeneización de los ingredientes y, en algunos casos, a regular la estructura celular del producto espumado. Los agentes apropiados comprenden los copolímeros de siloxano-oxialquileno y otros fluidos organo-polisiloxanos, alquifenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados y copolímeros bloque de óxidos de etileno y propileno.

20. También resulta ventajoso en ocasiones incluir un plastificante en la mezcla de la reacción de espumado para reducir cualquier tendencia existente hacia la friabilidad de los productos. Se pueden emplear agentes plastificantes corrientes pero resulta particularmente conveniente usar aquellos agentes que contengan átomos de fósforo y/o halógeno y que, por consiguiente, aumenten la ignifugación de los productos espumados. Tales agentes comprenden el fosfato de tricresilo, fosfato de tri-2-cloro-etilo, fosfato de tri-cloropropilo y fosfato de tri-2,3-

-dibromopropilo.

339639



5. También se pueden incorporar materiales de relleno en la mezcla de la reacción de formación de alveolos; como materiales apropiados se citan el sulfato de bario, carbonato cálcico, amianto, silicio, silicato cálcico, alumina, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y materiales fibrosos tales como el nylon y las fibras de tereftalato de polietileno.

10. Otros aditivos útiles son los antioxidantes como, por ejemplo, los fenoles polihidricos, fenoles monohidricos sustituidos, polifenoles, sulfuros, ditiocarbamatos, dialquilditiofosfatos, fosfitos, tiofosfatos, aminas aromáticas y disulfuros de tiuram tetralquílico.

15. Para llevar a cabo el procedimiento del presente invento se pueden mezclar entre sí de cualquier modo normal los ingredientes de la mezcla de la reacción de modo que se asegure la mezcla rápida y uniforme de los materiales. Así, se pueden mezclar los ingredientes de una forma continua o en tandas empleando aparatos normales distribuidores o pulverizadores. Se pueden alimentar los diversos componentes por separado en el aparato mezclador o, si se desea, se pueden usar mezclas previamente preparadas de ingredientes mutuamente inertes para reducir el número de chorros de componentes que hayan de mezclarse en la etapa final. Es particularmente conveniente usar un sistema de doble chorro en el que uno de ellos comprenda el polirol que tiene un peso molecular superior a 300 y el catalizador de la polimerización mientras que el otro chorro comprende el compuesto de diisocianatodiarilalcano crudo. Cuando se usa agua como agente espumante, ésta se alimenta con

20.

25.

30.



el poliol; los agentes espumantes, volátiles e inertes, pueden incluirse bien con el poliol o con el poliisocianato. Los demás agentes que se empleen pueden incorporarse a la mezcla del poliol o del poliisocianato si no reaccionan con esos compuestos. Supone una ventaja particular, cuando se emplean mezclas de dos chorros, utilizar como catalizador de la polimerización un compuesto de metal básico del tipo ya descrito, bien solo o mezclado con una amina terciaria. Las mezclas de un poliol con acetato de potasio y una amina terciaria y otros aditivos de opción tienen suficientemente estanilidad para ser almacenados por espacio de 48 horas o más antes de mezclarse con el poliisocianato en la etapa de espumado.

- 5.
- 10.

Si el agente formador de alveolos tiene una temperatura de ebullición inferior a la temperatura ambiente, puede ser conveniente el preparar la mezcla de los ingredientes a presión. Al descargarse la mezcla de la cámara mezcladora se alcanza una expansión parcial por la volatilización de los agentes espumantes seguido de una expansión adicional en un molde, endureciéndose ulteriormente la mezcla.

- 15.
- 20.
- 25.

Resulta ventajoso en algunos casos, con el fin de producir espumas que posean las propiedades más deseables, que la formación de alveolos tenga lugar en moldes caldeados y que se de un postendurecimiento a elevada temperatura por espacio de 1 a 2 horas, por ejemplo, a unos 100°C.

Las espumas polímeras producidas por el procedimiento del presente invento tienen propiedades excelentes a elevada temperatura por lo que resultan particularmente

- 30.

339639



apropiadas para ser usadas en situaciones de las que se pueda explotar plenamente esta propiedad. En particular estas espumas se caracterizan por su sobresaliente resistencia a la deformación a temperaturas elevadas como, por ejemplo, a temperaturas del orden de 100 a 250°C y también se caracterizan por su mayor resistencia a la combustión aún cuando no se incorpore aditivo alguno ignífugo. De hecho, muchas de las espumas preparadas mediante el procedimiento del presente invento pueden clasificarse como Clase 1 en la prueba de "propagación superficial de llama" especificada en la norma británica 476; Parte 1; 1953 (Pruebas contra incendios en materiales y estructuras para la construcción). Una buena espuma rígida de poliuretano se califica como Clase 4 en esta prueba.

15. Las propiedades de los productos espumados del presente invento dependen en cierto grado de la naturaleza precisa de la materia prima empleada, por ejemplo del polioli. Con el fin de obtener espumas que posean las propiedades más satisfactorias, es preferible emplear polioles que tengan pesos moleculares comprendidos entre 300 y 1000.

20. Los productos del presente invento resultan particularmente apropiados para usarse como materiales aislantes y como componentes estructurales para edificaciones, particularmente cuando exista la posibilidad de su exposición a la acción de temperaturas elevadas o del fuego. Para aplicaciones estructurales, las espumas pueden usarse en forma de laminados con otros materiales tales como tabla de fibra prensada, amianto, cartón-yeso o papel.

25. 30. A continuación se ilustra el invento por medio

339639



de los ejemplos siguientes, que no suponen limitación alguna a su alcance, y en los que todas las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

5. Se preparó una espuma mezclando los siguientes ingredientes: 30 partes de un compuesto de diisocianato de difenilmetano crudo que tenía un contenido de grupo isocianato del 29,2% (87% teórico de diisocianatodifenilmetano) y que contenía aproximadamente un 55% de isómeros
10. de diisocianatodifenilmetano, siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a dos; 7 partes de triclorofluorometano, 0,5 partes de dimetilciclohexilamina; 2 partes de propilenglicol oxietilado con un peso molecular de 1900 y que contenía aproximadamente un 10% en peso
15. de óxido de etileno combinado y 5,1 partes de una solución al 5% de acetato potásico en trimetilolpropano oxipropilado de peso molecular 315. La espuma era de baja densidad y una estructura de poro fino.

EJEMPLO 2

20. Se prepararon espumas usando la formulación anterior, pero reemplazando la parte de polipropilenglicol oxietilado por:
- a) 1,5 partes de nonilfenol oxietilado (9 moles de óxido de etileno.
25. b) 1,5 partes de la sal sódica de polipropilenglicol sulfatado (peso molecular 2000).
- c) 1,5 partes de un condensado de ácido ricinoleico/óxido de etileno. (2,5 moles de óxido de etileno).

EJEMPLO 3

30. Para demostrar la superioridad del diisocia-

339639



nato de difenilmetano crudo, se prepararon espumas de la manera siguiente:

5. Se añadió agitando una mezcla de 5,1 partes de una solución al 5% de acetato potásico en trimetilolpropano oxipropilado de un peso molecular de 315, 0,3 parte de dimetilciclohexilamina, 3,3 partes de fosfato de tri- $\beta$ -cloroetilo, 1,5 partes de polipropilén glicol oxietilado (como en el ejemplo 1), y 7 partes de triclorofluormetano, a:
10. A - 30 partes del diisocianato de difenilmetano crudo empleado en el ejemplo 1.
- B - 30 partes de una solución al 90% de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en clorobenceno. La espuma A es de poro fino e indeleznable y de baja densidad mientras que la espuma
15. B se hunde parcialmente durante la crecida y tiene una estructura de poros grandes y desiguales y resulta muy deleznable.

EJEMPLO 4

Se prepararon espumas con fines comparativos, del modo siguiente:

20. Se añade agitando una mezcla de 5,1 partes de una solución al 5% de acetato potásico en trimetilolpropano oxipropilado de un peso molecular de 315, 0,3 partes de dimetilciclohexilamina, 1 parte de copolímero de siloxano-oxialquileno y 3,5 partes de triclorofluormetano, a:
25. A - una solución de 30 partes del diisocianato crudo del ejemplo 1 en 3,5 partes de triclorofluormetano y 3,3 partes de fosfatos de tri- $\beta$ -cloroetilo.
- B - una solución de 30 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en 3,5 partes de triclorofluormetano y 3,3 partes
30. de fosfato de tri- $\beta$ -cloroetilo.

339639

La espuma A tiene poro fino y no resulta deleznable mientras que la espuma B tiene una estructura más basta de poro y resulta deleznable.



EJEMPLO 5

5. Se disolvieron 0,7 partes de acetato potásico en 14,5 partes de trimetilolpropano oxipropilado de un peso molecular de 315 calentando la mezcla y se mezcló la solución con 1 parte de dimetilciclohexilamina, 10 partes de tri- $\beta$ -cloroetilfosfato, 3 partes de un copolímero de siloxano-oxialquileno disponible en el mercado con la marca Silicone L 520 y 25 partes de triclorofluormetano. Se preparó una espuma rígida de poro fino mezclando 18 partes de esta solución con 30 partes del compuesto diisocianatodifenilmetano crudo del ejemplo 1. Al cabo de 24 horas de almacenaje la solución era aún transparente y homogénea y daba una espuma de propiedades similares.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6

Se preparó una espuma mezclando los ingredientes siguientes:

20. 33 partes de un diisocianato de difenilmetano crudo que tenía un contenido del grupo de isocianato del 29,3% (87,4% de la cantidad teórica de diisocianatodifenilmetano) y que contenía aproximadamente un 72% de isómeros de diisocianatodifenilmetano siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a dos, 7 partes de triclorofluormetano, 0,3 partes de dimetilciclohexilamina, 1,5 partes del polipropilenglicol oxietilado del ejemplo 1, 3,3 partes de fosfato de tri- $\beta$ -cloroetilo y 5,1 partes de una solución al 5% de acetato potásico en trimetilolpropano oxipropilado de un peso molecular de 315. La espuma es
- 25.
- 30.

339639



de baja densidad y una estructura de poro fino.

EJEMPLO 7

22 ABR. 1961

5. Se repitió el ejemplo 6 usando 33 partes de un compuesto de diisocianato de difenilmetano crudo que tenía un contenido del grupo isocianato del 31,9% (95% de la cantidad teórica de diisocianato de difenilmetano), que contenía aproximadamente un 55% de isómeros de diisocianatodifenilmetano, siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a dos. La espuma es de baja densidad y de una estructura de pro satisfactoriamente fino.

10.

EJEMPLO 8

15. Se repitió el ejemplo 6 usando un difenilmetanodiisocianato crudo que tenía un contenido del grupo isocianato de un 30,7% (91,4% de la cantidad teórica de diisocianatodifenilmetano), y que contenía aproximadamente un 53% de isómeros de diisocianatodifenilmetano siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a dos, y reemplazando el polipropilenglicol oxietilado por 1 parte de un copolímero de siloxano-oxialquileno disponible en mercado con la marca Silicona L 520. La espuma es de baja densidad y una estructura de poro fino.

20.

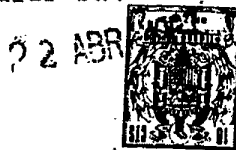
EJEMPLO 9

25. Se preparó una espuma mezclando 30 partes del diisocianato de difenilmetano crudo del ejemplo 1, 7 partes de triclorofluormetano 3,3 partes de fosfato de tri- $\beta$ -cloroetilo, 0,3 partes de dimetilciclohexilamina y una solución de 0,25 partes de acetato potásico en 8,5 partes de un trimetilolpropano oxipropilado oxietilado que tenía un peso molecular de 415 y que contenía aproximadamente un

30. 24% en peso de óxido de etileno combinado. La espuma es de

339639

baja densidad y de estructura celular satisfactoriamente fina.



EJEMPLO 10

5. Se preparó una espuma como en el ejemplo 1, pero reemplazando el polipropilenglicol oxietilado por 2 partes de polipropilenglicol de un peso molecular de 2000. La espuma es de baja densidad y de estructura satisfactoriamente fina.

EJEMPLO 11

10. Se mezclan de una forma continua 100 partes del compuesto de diisocianatodifenilmetano crudo del ejemplo 1 con una mezcla que comprendía 14,5 partes de trimetilolpropano oxipropilado con un peso molecular de 315, 0,1 parte de trietanolamina, 0,5 partes del octoato de plomo, 0,5 partes de un óxido de alquilfenoletileno, 10 partes de fosfato de tri- $\beta$ -cloroetilo, 3 partes del éter de glicidilo de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, 25 partes de triclorofluorometano y 3 partes de un copolímero de siloxano-oxialquileno disponible en el mercado con la marca Silicone L 520. Se echó en un molde una cantidad suficiente de la mezcla, cuyo molde se había calentado previamente a 40°C. y cuyas dimensiones eran de 558,8 mm x 406,4 mm x 76,2 mm para producir una espuma con una densidad de 28,83 gms/dm<sup>3</sup>. Después de terminarse la formación de la espuma, se calentaron el molde y su contenido por espacio de 2 horas a 100°C. Cuando se sometió la espuma a la prueba de la norma británica 476; Parte 1; 1953 se la pudo calificar como Clase 1.

EJEMPLO 12

30. Se prepararon espumas según el procedimiento des-

339639



crito en el ejemplo 11, variando la cantidad de trimetilolpropano oxipropilado. Se mantuvo una parte de cada espuma a una temperatura de 195°C durante 2 horas bajo una carga de 175 gms/cm<sup>2</sup> obteniéndose los resultados expuestos en la tabla siguiente en la que la cantidad de poliéter indica las partes de trimetilolpropano oxipropilado. empleado por cada 100 partes de diisocianatodifenilmetano (contenido de NCO = 29,2%).

	Partes de poliéster	15	25	35	45	65
10.	Porcion de NCO/OH	5	3	2,1	1,6	1,1
	Pérdida de grosor de la espuma	7%	13%	29%	62%	Abatimiento total

EJEMPLO 13

Se preparó una espuma mezclando lo siguiente:

15. 33 partes de una composición de diisocianato de diclorodifenilmetano, preparada fosgenando un condensado de 1 mol de formaldehido 2 moles de o-cloroanilina y 1 mol de m-cloroanilina y con un contenido de isocianato del 77,5% de la cantidad teórica del diclorodiisocianatodifenilmetano.

20. 5,3 partes de una solución al 10% de acetato potásico en trimetilolpropano oxipropilado de un peso molecular de 315.

0,7 partes de dimetilciclohexilamina.

25. 1,5 partes de propilenglicol oxietilado de peso molecular de 1900, conteniendo aproximadamente un 10% en peso de óxido de etileno combinado.


3,3 partes de tri-β-cloroetilfosfato

7 partes de triclorofluormetano.

EJEMPLO 14

30. Se preparó una formulación de polioliol de la for-

ma siguiente:

	Glicerol oxipropilado (peso molecular 310)		12
	Etilenglicol		0,7
5.	Acetato potásico		0,7
	Copolímero bloque de polioxietileno/ polioxipropileno (peso molecular 2000; 10% de óxido de etileno)		4,0
	Copolímero de solixano-polioxialquileno (Silicones L 5320)		2,0
10.	N,N-dimetilciclohexilamina		0,3
	Tri-β-cloroetilfosfato		10,0

Se agitaron rápidamente 29,7 partes de esta formulación en una mezcla de 100 partes del compuesto de diisocianato de difenilmetano crudo descrito en el ejemplo 1 y 15 partes de triclorofluormetano. Se virtió la mezcla en un molde y se obtuvo un producto celular rígido que tenía una densidad de 22,73 gramos/dm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 15

Se preparó una formulación de polioliol de la forma siguiente:

20.	Trietanolamina oxipropilada (peso molecular 376)		12
	Etilenglicol		0,7
	Acetato potásico		0,7
25.	Copolímero bloque de polioxietileno/ polioxipropileno (peso molecular 2000; 10% de óxido de etileno)		4,0
	Copolímero de siloxano-polioxialquileno (Silicone L 5320)		2,0
	N,N-dimetilciclohexilamina		0,3
	Tri-β-cloroetilfosfato		10,0

30. Se agitaran rápidamente 27,9 partes de esta for

339639



mulación en una mezcla de 100 partes de la composición de diisocianato de difenilmetano descrita en el ejemplo 1 y 15 partes de triclorofluormetano. Se vertió la mezcla en un molde y se obtuvo un producto celular rígido con una densidad de 35,24 gms/dm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 16

Se preparó una formulación de polioliol de la forma siguiente:

	Sucrosa oxipropilada (peso molecular 1090)	100
10.	Etilenglicol	3,0
	Acetato potásico	3,0
	Copolímero de siloxano-polioxialquileno (Silicone L 5320)	4,6
	N,N-dimetilciclohexilamina	3,0
15.	Tri-β-cloroetilfosfato	30,0

Se agitaron rápidamente 143,6 partes de esta formulación en una mezcla de 420 partes de la composición de diisocianato de difenilmetano descrita en el ejemplo 1 y 102 partes de triclorofluormetano. Se vertió la mezcla en un molde y se obtuvo un producto celular rígido con una densidad de 32,03 gms/dm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 17

Se preparó una formulación de polioliol de la forma siguiente:

25.	Glicerol oxipropilado (peso molecular 310)	12
	Etilenglicol	0,7
	Acetato potásico	0,7
	Agua	0,15
30.	Copolímero bloque de polioxietileno/ polioxipropileno (peso molecular 2000; 10% de óxido de etileno)	4,0

339639

- Copolímero de siloxano polialquileno (Silicone L 5320) 2,0
- N,N-dimetilciclohexilamina 22 0,2
- Diazabicyclo [2.2.2]octano 0,1
- 5. Fosfato de tri-2-cloroetilo 10,0



Se agitaron rápidamente 29,85 partes de esta formulación en una mezcla de 100 partes de la composición de diisocianato de difenilmetano crudo descrita en el ejemplo 1 y 15 partes de triclorofluormetano. Se virtió la mezcla en un molde y se obtuvo un producto celular rígido con una densidad de 33,73 gms/dm<sup>3</sup>.

NOTA

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 ha de señalarse que la presente invención corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguiente: 22 de abril de 1.966, completada el 11 de abril de 1967, nº 17730/66, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que establecen 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 MANUFACTURA DE ESPUMAS POLIMERAS RIGIDAS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la manufactura de espumas polímeras rígidas, que contienen una estructura de cicloisocianurato, caracterizado porque comprende el ha-



- cer reaccionar, en presencia de un agente espumante y un catalizador para la polimerización de isocianatos, un polioli de peso molecular superior a 300 y un compuesto de diisocianatodiarilalcano crudo que contiene de un 5 a un
5. 70% en peso de poliisocianatos de funcionalidad superior a dos, hallándose presente dicho compuesto en una cantidad que proporcione al menos 1,7 equivalentes de grupo isocianato por cada equivalente de hidrógeno activo.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diisocianatodiarilalcano crudo es undiisocianatodiarilmetano crudo.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el diisocianatodiarilmetano crudo es un diisocianatodifenilmetano crudo.
20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición del diisocianatodiarilalcano crudo contiene de un 20 a un 60% en peso de poliisocianatos de funcionalidad superior a dos.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la composición de diisocianato diarilalcano crudo se emplea en una cantidad que proporcione de 3 a 10 equivalentes de grupo isocianato por cada equivalente de hidrógeno activo.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la composición de diisocianatodiarilalcano crudo se usa en una cantidad que proporcione de 4 a 6,7 equivalentes de grupo isocianato por cada equivalente de hidrógeno activo.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

339639



vindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliol es un producto de la reacción de uno o más óxidos de alquileno con un compuesto que contenga una pluralidad de átomos de hidrógeno.

22 ABR. 1967

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliol tiene un peso molecular comprendido entre 300 y 1000.

10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la mezcla de la reacción de formación de la espuma contiene de un 0,1 a un 2% en peso de agua basado en el peso del poliisocianato.

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente espumante comprende un líquido inerte que tenga una temperatura de ebullición no superior a 100°C a presión atmosférica.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el líquido inerte tiene una temperatura de ebullición comprendida entre -40°C y 50°C a presión atmosférica.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado porque el líquido inerte es un hidrocarburo halogenado.

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el líquido inerte es hidrocarburo fluorado.

30. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el líquido inerte es triclorofluorometano.

339639

22 ABR 1967



15.- Procedimeitno según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque el líquido inerte se usa en una cantidad comprendida entre un 5 y un 40% en peso basado en el peso del poliisocianato.

5. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador para la polimerización de los isocianatos se emplea en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 5% en peso basado en el peso del poliisocianato.

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador se emplea en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 3% en peso basado en el peso del poliisocianato.

15. 18.- Procedimiento para la manufactura de espumas polimeras rígidas, tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 ABR 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

SOMEZ ALBA Y MODEI  
Firmado: F. Hernández Rola