

340806



340806

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION.

RESIDENCIA: Niagara Falls, NEW YORK 14302 -

EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO QUE CONSISTE EN HACER REACCIONAR (A) UN POLIMERO HIDROXILADO".

Prioridad: Patente n.º del

340806



1 Este invento se refiere a composiciones de poliuretano
resistentes a la combustión y a los productos obtenidos a
partir de las mismas. Más particularmente, el invento se re-
fiere a espumas de poliuretano o a productos plásticos celu-
5 lares resistentes a la combustión, que contienen un compues-
to de fósforo químicamente combinado. En otro aspecto más del
invento, las composiciones de poliuretano contienen fósforo
y un átomo de halógeno. El invento también se refiere a ma-
teriales poliméricos que contienen fósforo y, optativamente,
10 un halógeno, que son útiles en la preparación de composicio-
nes de poliuretano.

Las composiciones del invento son útiles en la prepara-
ción de productos plásticos celulares o espumados. Las espu-
mas de poliuretano son útiles como materiales aislantes en
15 aplicaciones en frío y en caliente, como frigoríficos domés-
ticos y vehículos refrigerados, así como en el aislamiento de
tuberías y válvulas de agua caliente o vapor y similares. Las
espumas de poliuretano son también útiles como materiales de
núcleo entre "pieles" de aluminio, acero o plásticos de varios
20 tipos. Las estructuras de tipo de emparedado resultantes son
muy adecuadas para uso en campos tan diversos como las indus-
trias de la construcción y del aislamiento.

Las composiciones de poliuretano y particularmente los
productos espumados que son resistentes a la combustión es-
25 tán adquiriendo cada vez mayor importancia en la industria.
Una composición de poliuretano resistente a la combustión
que ha dado resultados particularmente buenos es la descrita
y reivindicada en la solicitud copendiente SN 15.516, presen-
tada el 17 de Marzo de 1960. De acuerdo con dicho invento,
30 las composiciones de poliuretano se hacen resistentes a la

- 3 -
340806



1 combustión incorporando en ellas un ácido de fósforo, que in-
cluyen los ácidos de fósforo parcialmente esterificados que
contengan por lo menos un grupo ácido residual no esterifica-
do. El empleo de tales compuestos de fósforo no solamente
5 proporciona una excelente resistencia a la combustión debido
a la cantidad de fósforo dada a las composiciones, sino tam-
bién en virtud del hecho de que los compuestos de fósforo
han reaccionado químicamente con las composiciones y, por lo
tanto, no pueden desaparecer de la composición por evapora-
10 ción, lixiviación y similares. Las composiciones tienen una
resistencia permanente a la combustión. Además de proporcio-
nar este efecto beneficioso, el ácido de fósforo también sir-
ve como catalizador de la reacción del material polimérico
hidroxilado con el poli-isocianato en la preparación de la
15 composición de poliuretano. Por ello, normalmente es innecesario
utilizar un material catalizador adicional. Ahora se
ha encontrado que cuando se incorpora suficiente ácido de
fósforo a las composiciones de poliuretano para conseguir el
grado deseado de resistencia a la combustión, las composicio-
20 nes espumables "suben" demasiado rápidamente para cumplir
adecuadamente los requisitos de ciertas aplicaciones. Por
ello sería de desear que, para ciertas aplicaciones, fuera
posible reducir la actividad catalítica en la composición de
poliuretano, conservando al mismo tiempo el grado deseado de
25 resistencia a la combustión. Evidentemente, estas condiciones
no pueden cumplirse simplemente reduciendo la cantidad de áci-
do de fósforo incorporada a la composición de poliuretano.

Por consiguiente, un objeto de este invento es propor-
cionar una composición de poliuretano especialmente adecuada
30 para uso en la preparación de espumas de poliuretano. Otro

340806



1 objeto del invento es proporcionar composiciones de poliuretano muy resistentes a la combustión que se prestan a ser usadas en una amplia variedad de aplicaciones debido al hecho de que es posible controlar la actividad catalítica de la composición, al mismo tiempo que se conservan las excelentes propiedades retardantes de la combustión. Un objeto adicional del invento es proporcionar composiciones que son adecuadas para uso en la preparación de espumas de poliuretano resistentes a la combustión. Otros objetos y ventajas del invento se pondrán en evidencia considerando la siguiente descripción detallada.

5
10
15
20
25
30

Se ha hallado ahora que los objetos del invento pueden alcanzarse mediante la incorporación a las composiciones de poliuretano no solamente de los ácidos de fósforo del invento previamente descrito sino también de un compuesto de fósforo neutro, de un tipo que se describirá más adelante. Se ha hallado inesperadamente que la incorporación de un compuesto de fósforo neutro reduce la actividad catalítica del ácido de fósforo y con ello proporciona un mayor control sobre las características de espumado de la composición de poliuretano sin influir adversamente sobre las características de resistencia a la combustión de la misma. Debido al contenido en fósforo de los compuestos neutros, también es posible reducir algo la proporción de ácidos de fósforo previamente empleada en las composiciones de poliuretano, pero reteniendo todas las valiosas propiedades de las anteriores composiciones que contenían fósforo y añadiendo la ventaja adicional de un mejor control sobre las características de espumado. Los resultados obtenidos con el presente invento son bastante sorprendentes a la vista de las enseñanzas de

340806



1 la técnica anterior que sugieren que es conveniente evitar
el uso de compuestos de fósforo neutros, por ejemplo los
ésteres de fosfato neutro, puesto que normalmente estos com
puestos influyen en sentido adverso sobre muchas de las va
5 liosas propiedades de las espumas de poliuretano.

De acuerdo con el invento, se proporcionan composicio
nes de poliuretano a las que se ha incorporado: (A) un áci
do de fósforo y (B) un compuesto de fósforo de fórmula:



donde n es un número entero de 0 a 1, m es un número entero
de 0 a 3, Y es oxígeno o azufre y R está seleccionado entre
el grupo formado por alquilo, alquilo sustituido con haló
15 geno, aralquilo, alcarilo y arilo. De preferencia los radi
cales hidrocarbonados contienen de 1 a 20 átomos de carbo
no. Los compuestos en los que los radicales hidrocarbonados
se unen para formar un anillo también se consideran dentro
del invento, por ejemplo el fosfito de fenilo y etileno.
Los grupos alquilo pueden estar sustituidos con una mezcla
20 de átomos de halógeno, por ejemplo una mezcla de átomos de
cloro y bromo.

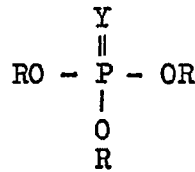
Más particularmente, las composiciones de poliuretano
del invento contienen: (A) un material polimérico hidroxila
25 do con un índice de hidroxilo comprendido entre 25 y 900,
(B) un ácido de fósforo, (C) un compuesto de fósforo neutro
del tipo descrito en el párrafo anterior y (D) un poli-iso
cianato orgánico. Generalmente se incorpora un agente espu
mante extraño en la composición para provocar el espumado
hasta un grado mayor que el proporcionado por el ácido de
30 fósforo.



340806

1 Los compuestos de fósforo neutro que pueden emplearse
en este invento incluyen los siguientes compuestos en los
que R e Y son los definidos anteriormente:
ésteres de tercer grado de ácido fosfórico (fosfatos terciarios)

5



por ejemplo:

10

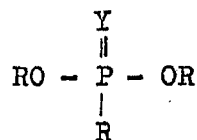
- fosfato de trimetilo
- fosfato de trietilo
- fosfato de etilo y dimetilo
- fosfato de trilaurilo
- fosfato de trifenilo
- 15 fosfato de tricresilo
- fosfato de tribencilo
- fosfato de fenilo y etileno
- fosfato de tri(β -cloroetilo)
- fosfato de tri(2,3-dicloropropilo)
- 20 fosfato de tri(2,3-dibromopropilo)

y los correspondientes compuestos de azufre como:

- tionofosfato de trimetilo
- tionofosfato de fenilo y etileno;

ésteres de segundo grado de ácido fosfónico (fosfonatos secundarios)

25



por ejemplo:

30

- metilfosfonato de dimetilo



340806

1

metilfosfonato de dietilo

pentilfosfonato de dietilo

metilfosfonato de dilaurilo

metilfosfonato de difenilo

5

metilfosfonato de dibencilo

oresilfosfonato de difenilo

oresilfosfonato de dimetilo

cloropropilfosfonato de bis(cloropropilo)

propenil-2-fosfonato de bis(cloropropilo)

10

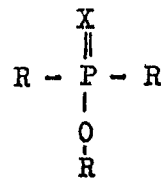
2,3-dibromopropilfosfonato de bis(2,3-dibromopropilo)

y los correspondientes compuestos de azufre como:

metiltionofosfonato de dimetilo;

ésteres de primer grado de ácidos fosfínicos (fosfinatos)

15



por ejemplo:

dimetilfosfinato de metilo

20

dietilfosfinato de metilo

difenilfosfinato de fenilo

difenilfosfinato de bencilo

difenilfosfinato de metilo

bis(cloropropil)fosfinato de cloropropilo.

25

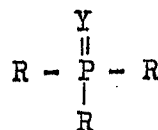
2-bromoetilfenilfosfinato de butilo

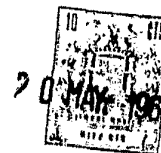
y los correspondientes compuestos de azufre como:

dietiltionofosfinato de metilo;

óxidos de fosfino terciario

30





340806

1 por ejemplo:

óxido de trimetilfosfino

óxido de trifenilfosfino

óxido de tribencilfosfino

5 óxido de metildifenilfosfino

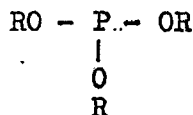
óxido de tri(cloropropil)fosfino

óxido de 2-bromoetildifenilfosfino

y los correspondientes compuestos de azufre:

sulfuro de trimetilfosfino;

10 ésteres de tercer grado del ácido fosforoso (fosfitos terciarios)



15 por ejemplo:

fosfito de trietilo

fosfito de tributilo

fosfito de trilaurilo

fosfito de trifenilo

20 fosfito de tribencilo

fosfito de fenilo y etileno

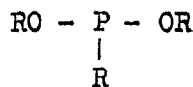
fosfito de fenilo y dimetilo

fosfito de bencilo y dimetilo

fosfito de tri(β-cloroetilo)

25 fosfito de tri(2-bromoetilo);

ésteres de segundo grado de ácidos fosfonosos (fosfonitos secundarios)



30 por ejemplo:



1

metilfosfonito de dimetilo

pentilfosfonito de dietilo

metilfosfonito de difenilo

metilfosfonito de dibencilo

5

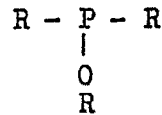
cresilfosfonito de dimetilo

cloropropilfosfonito de bis(cloropropilo)

bromopropilfosfonito de bis(bromopropilo);

ésteres de primer grado de óxidos de fosfino secundario
(fosfinitos)

10



por ejemplo:

dimetilfosfinito de metilo

dietilfosfinito de metilo

15

difenilfosfinito de fenilo

difenilfosfinito de metilo

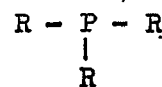
difenilfosfinito de bencilo

bis(cloropropil)fosfinito de cloropropilo

difenilfosfinito de 2,3-dibromopropilo;

20

fosfinas terciarias



por ejemplo:

trimetilfosfina

25

trifenilfosfina

tribencilfosfina

metildifenilfosfina

tri(cloropropil)fosfina

2-bromoetildifenilfosfina.

30

El término "ácidos de fósforo" utilizado para descri-



340806

1 bir los compuestos de fósforo ácidos del invento incluye
 no solamente los ácidos minerales como el ácido fosfórico
 y los ácidos que contienen enlaces directos carbono-fósforo
 como los ácidos fosfónicos y fosfínicos, sino también los
 5 ácidos de fósforo parcialmente esterificados que contienen
 por lo menos un grupo ácido residual sin esterificar como
 los ésteres de primero y segundo grado del ácido fosfórico
 y similares.

10 Los ácidos de fósforo típicos que pueden ser empleados
 en el presente invento incluyen los siguientes compuestos,
 donde R es el definido anteriormente:



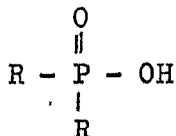
por ejemplo:

- 25 ácido metilfosfónico
 ácido hexilfosfónico
 ácido fenilfosfónico
 ácido tolilfosfónico
 ácido bencilfosfónico
 30 ácido 2-feniletilfosfónico



340806

1 ácidos fosfínicos (ácidos fosfónicos secundarios)



5 por ejemplo:

ácido dimetilfosfínico

ácido metilhexilfosfínico

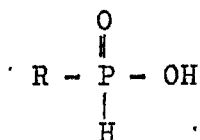
ácido difenilfosfínico

ácido fenilnaftilfosfínico

10 ácido dibencilfosfínico

ácido metilfenilfosfínico;

ácidos fosfonosos



15

por ejemplo:

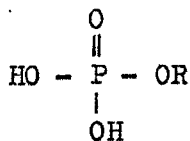
ácido etilfosfonoso

ácido fenilfosfonoso

ácido toлилfosfonoso

20 ácido bencilfosfonoso;

ésteres de primer grado del ácido fosfórico (fosfatos primarios)



25

por ejemplo:

ácido metilfosfórico

ácido butilfosfórico

ácido 2-etilhexilfosfórico

30 ácido fenilfosfórico



340806

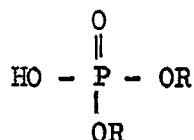
1

ácido cresilfosfórico

ácido bencilfosfórico;

ésteres de segundo grado del ácido fosfórico (fosfatos secundarios)

5



por ejemplo:

ácido dibencilfosfórico

10

ácido dimetilfosfórico

ácido dibutilfosfórico

ácido di(2-etilhexil)fosfórico

ácido difenilfosfórico

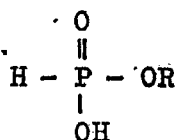
ácido metilfenilfosfórico

15

ácido fenilbencilfosfórico;

ésteres de primer grado del ácido fosforoso (fosfitos primarios)

20



por ejemplo:

ácido metilfosforoso

ácido pentilfosforoso

ácido fenilfosforoso

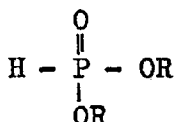
25

ácido cresilfosforoso

ácido bencilfosforoso;

ésteres de segundo grado de ácido fosforoso (fosfitos secundarios)

30



340806

20



1 que pueden ser usados con algo más de dificultad debido al hecho de que son ácidos muy débiles, por ejemplo:

ácido dimetilfosforoso (fosfito de dimetilo)

ácido metilbutilfosforoso

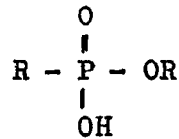
5 ácido difenilfosforoso

ácido fenilbencilfosforoso

ácido dibencilfosforoso

ácido metilfenilfosforoso;

10 ésteres de primer grado de ácido fosfónico (fosfonatos primarios)



por ejemplo:

15 ácido etilmetilfosfónico

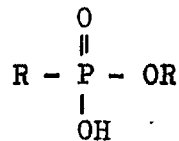
ácido metilbutilfosfónico

ácido fenilfenilfosfónico

ácido tolimetilfosfónico

ácido etilbencilfosfónico;

20 ésteres de primer grado de ácido fosfonoso (fosfonitos primarios)



25 que pueden ser utilizados con algo más de dificultad debido al hecho de que son ácidos muy débiles, por ejemplo:

ácido metiletilfosfonoso

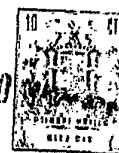
ácido metilfenilfosfonoso

ácido fenilfenilfosfonoso.

30 En la preparación de las composiciones de poliuretano

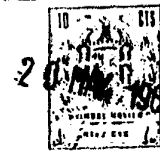
340806

20



1 del invento se prefiere emplear un material polimérico hi-
droxilado con un índice de hidroxilo comprendido entre 25
y 900 aproximadamente. Este material polimérico puede ser
un poliéster, un poliéter o mezclas de éstos. Son particu-
5 larmente adecuadas las mezclas de un poliéster y un poli-
éter en las que el poliéster constituye por lo menos el
25 % de la mezcla. Se obtienen excelentes resultados cuan-
do se emplea menos del 25 % de poliéster, pero con frecuen-
10 cia se requieren aditivos suplementarios para que esta es-
puma sea auto-extinguible. En el presente invento se pre-
fiere especialmente emplear una mezcla de poliéster y po-
liéter en la proporción de 25 a 75 partes de poliéster y
75 a 25 partes de poliéter. En general, los polímeros hidro-
xilados del invento tienen un peso molecular comprendido en-
15 tre 200 y 4000 aproximadamente.

Los poliésteres con los productos de reacción de un
alcohol polihídrico y un compuesto policarboxílico, siendo
dicho compuesto policarboxílico un ácido policarboxílico,
un anhídrido de ácido policarboxílico, un éster de ácido
20 policarboxílico, un haluro de ácido policarboxílico o mez-
clas de éstos. Los compuestos carboxílicos pueden ser ali-
fáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y es-
tar saturados o insaturados. Entre los compuestos policar-
boxílicos que pueden ser utilizados para formar el poliés-
25 ter se encuentran: ácido maleico; ácido fumárico; ácido
ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido tetra-
cloroftálico; ácidos alifáticos como oxálico, malónico,
succínico, glutárico y adípico; ácido 1,4-ciclohexadien-
1,2-dicarboxílico y similares. Otros compuestos policarbo-
30 xílicos adicionales que pueden ser utilizados para formar



340806

1 el poliéster son los aductos de Diels-Alder de hexahaloci-
clopentadieno y un compuesto policarboxílico, donde el ha-
lógeno está seleccionado entre el grupo formado por cloro,
bromo, flúor y mezclas de los mismos, por ejemplo:

5 ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2.2.1)-5-hepten-2,3-
dicarboxílico;

ácido 1,4,5,6-tetracloro-7,7-difluorbiciclo-(2,2.1)-5-hep-
ten-2,3-dicarboxílico;

10 ácido 1,4,5,6,7,7-hexabromobiciclo-(2.2.1)-5-hepten-2,3-
dicarboxílico;

ácido 1,4,5,6-tetrabromo-7,7-difluorbiciclo-(2.2.1)-5-hep-
ten-2,3-dicarboxílico;

y similares. Pueden emplearse mezclas de cualquiera de los
compuestos policarboxílicos anteriores.

15 Para obtener una espuma rígida satisfactoria, por lo
menos una parte del componente alcohólico polihídrico debe
estar constituida por un alcohol polihídrico que contenga
tres grupos hidroxilo por lo menos. Esto es necesario para
proporcionar un medio de ramificar el poliéster. Cuando se
20 desea una estructura aun más rígida, la totalidad del com-
ponente alcohólico puede estar constituida por un alcohol
trifuncional como el glicerol. Cuando se desea un producto
final menos rígido, puede emplearse un alcohol polihídrico
difuncional como etilenglicol o 1,4-butanodiol como parte
25 del componente alcohólico polihídrico. También pueden em-
plearse otros glicoles como dietilenglicol, trietilenglicol,
propilenglicol, dipropilenglicol, otros polipropilenglico-
les, butilenglicoles, polibutilenglicoles y similares. En-
tre los alcoholes polihídricos que pueden utilizarse se en-
30 cuentran el glicerol, hexanotriol, butanotriol, trimetilol-



340806

1 propano, trimetiloetano, pentaeritritol, manitol, sorbi-
tol, ciclohexanodiol-1,4, éter glicerolmonoetílico y simi-
lares. La relación de alcohol polihídrico, como glicerol, a
5 ácido polibásico puede ser expresada como la relación hi-
droxilo-carboxilo, que puede ser definida como el cociente
del número de moles de grupos de hidroxilo y el número de
moles de grupos carboxilo en un peso dado de resina. Esta
relación puede variar entre amplios límites. No obstante,
en general, es necesaria una relación hidroxilo-carboxilo
10 comprendida entre 1,5:1 y 5:1.

En lugar de emplear un compuesto policarboxílico que
sea un aducto de Diels-Alder de hexahalociclopentadieno y
un compuesto policarboxílico, puede emplearse un alcohol
polihídrico que sea un aducto de Diels-Alder de hexahalo-
15 ciclopentadieno y un alcohol polihídrico. Esto se realiza
empleando (A) una resina de poliéster constituida por el
producto de reacción de (1) un aducto de hexahalociclopent-
tadieno y un alcohol polihídrico que contenga una insatura-
ción alifática carbono-carbono, (2) un compuesto policarbo-
20 xílico y (3) un alcohol polihídrico que contenga por lo me-
nos tres grupos hidroxilo. Entre los aductos típicos se en-
cuentran 2,3-dimetilol-1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2.2.1)-
5-hepteno y 2,3-dimetilol-1,4,5,6-tetracloro-7,7-difluor-
biciclo-(2.2.1)-5-hepteno. En la patente estadounidense
25 3.007.958 se describen compuestos semejantes.

Quando se emplean compuestos carboxílicos aromáticos
o bicíclicos, algunas veces se incorporan ácidos alifáti-
cos en la resina de poliéster. En general se prefiere para
este fin el ácido adípico, aunque pueden emplearse otros
30 ácidos adecuados como oxálico, malónico, succínico, glutá-



340806

1 rico, pimélico, subérico, azelaico, etc. También pueden em-
plearse ácidos insaturados como maleico, fumárico, itacóni-
co, citracónico, aconítico, etc.

5 Los poliésteres preferidos del presente invento son
aquellos que contienen un aducto de hexahalociclopentadieno
que ha co-reaccionado en la porción poliéster debido al he-
cho de que contienen una gran cantidad de cloro estable, au-
mentando con ello las características retardantes de la com-
bustión de la espuma resultante. Son particularmente prefe-
10 ridos aquellos poliésteres en los que el aducto ha reaccio-
nado en la porción policarboxílica del poliéster, debido
al menor precio y a la disponibilidad comercial de los aduc-
tos policarboxílicos de hexahalociclopentadieno.

15 Los poliésteres empleados son conocidos en la técnica
y son los productos de reacción de (1) un alcohol polihídri-
co, un ácido policarboxílico o un compuesto polifenólico con
(2) un 1,2-epóxido monómero que posee un único grupo 1,2-
epoxi como, por ejemplo, óxido de propileno. Los alcoholes
polihídricos y los ácidos policarboxílicos que pueden ser
20 empleados son cualquiera de los alcoholes polihídricos y
ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente. Los com-
puestos polifenólicos que pueden ser empleados son los pro-
ductos de reacción de compuestos fenólicos con aldehidos,
como resinas de fenol-formaldehido. Los ejemplos de 1,2-
25 epóxidos monómeros comprenden: óxido de etileno, óxido de
propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, 2,3-
epoxihexano, 3-etil-2,3-epoxioctano, epiclorhidrina, epi-
bromhidrina, óxido de estireno, éter glicidílico, éter metil-
glicidílico, éter fenilglicidílico, sulfuro de butilglicidi-
30 lo, glicidilmetilsulfona, metacrilato de glicidilo, acrilato

340806



1 de glicidilo, benzoato de glicidilo, acetato de glicidilo,
octanoato de glicidilo, sorbato de glicidilo, ftalato de
glicidilalilo y similares. Los monoepóxidos preferidos son
los hidrocarburos sustituidos con monoepóxido, los éteres
5 sustituidos con monoepóxido, sulfuros, sulfonas y ésteres en
los que dichos compuestos no contienen más de 18 átomos de
carbono. En las espumas rígidas es preferible emplear un
óxido de alquileo inferior ya que los correspondientes com-
puestos superiores dan productos flexibles en lugar de rígi-
10 dos.

Pueden emplearse un gran número de diversos poli-isocia-
natos orgánicos. Entre los poli-isocianatos hidrocarbonados,
los poli-isocianatos de arilo y alcarilo de la serie del ben-
ceno y del naftaleno son más reactivos y menos tóxicos que
15 los miembros alifáticos. Por consiguiente, se prefieren los
compuestos aromáticos en este invento. Los compuestos prefe-
ridos más asequibles en la actualidad comercialmente son di-
isocianato de 2,4-tolileno y di-isocianato de 2,6-tolileno y
mezclas de éstos. No obstante pueden emplearse otros, entre
20 ellos di-isocianato de fenilo; di-isocianato de α -naftilo;
di-isocianato de 4-tolileno; di-isocianato de n-hexilo; bis-
(4-fenilisocianato) de metileno; 4,4'-di-isocianato de 3,3'-
bitolileno; di-isocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno;
di-isocianato de 1,5-naftaleno; di-isocianato de 2,4-cloro-
25 fenilo; di-isocianato de hexametileno; di-isocianato de eti-
leno; di-isocianato de trimetileno; di-isocianato de 1,3-
ciclopentileno; di-isocianato de 1,2-ciclohexileno; di-iso-
cianato de 1,4-ciclohexileno; di-isocianato de ciclopentili-
deno; di-isocianato de ciclohexilideno; di-isocianato de p-
30 fenileno; di-isocianato de m-fenileno; di-isocianato de 4,4'-

340806



1 difenilpropano; di-isocianato de 4,4'-difenilmetano; di-
isocianato de 1-metil-2,4-fenileno; di-isocianato de 4,4'-
difenileno; di-isocianato de 1,2-propileno; di-isocianato
5 de 1,2-butileno; di-isocianato de etilideno; di-isocianato
de propilideno; di-isocianato de butilideno; tri-isocianato
de 1,3,5-benceno; tri-isocianato de 2,4,6-tolileno; tri-
isocianato de 2,4,6-monoclorobenceno; tri-isocianato de
4,4',4"-trifenilmetano; polifenilisocianato de polimetileno
y mezclas de los mismos. Los isocianatos superiores son pro-
porcionados por los productos líquidos de reacción de (1)
10 di-isocianatos y (2) polioles o poliaminas; etc. Además pue-
den emplearse isotiocianatos y mezclas de isocianatos. Tam-
bién se consideran los numerosos poli-isocianatos impuros o
crudos existentes en el mercado, por ejemplo las mezclas
15 crudas de bis(4-fenilisocianato) de metileno.

Aunque en general no convienen cuando se usan los áci-
dos de fósforo, también pueden emplearse catalizadores de
reacción convencionales en la producción de las composicio-
nes de poliuretano. El catalizador empleado puede ser cual-
quiera de los catalizadores corrientes conocidos para las
20 reacciones de isocianato, como aminas terciarias, por ejem-
plo trietilamina, N-metilmorfolina, trietanolamina, etc., o
compuestos de antimonio como caprilato de antimonio, nafte-
nato de antimonio o cloruro antimónico. Además, pueden em-
plearse compuestos de estaño como dilaurato de dibutilesta-
25 ño, óxido de tri-n-octilestaño, hexabutildiestaño, fosfato
de tributilestaño o cloruro estánnico. De esta forma se ob-
tienen espumas de poliuretano rígidas o flexibles. Las espu-
mas de poliuretano rígidas utilizan un poliéster o poliéter
30 ricos en grupos hidroxilo, altamente ramificados, con un in-

340806



1 dice de hidroxilo comprendido entre 200 y 950 aproximadamen-
te. Las espumas de poliuretano flexibles utilizan un poliés-
ter o poliéter lineal relativamente pobres en hidroxilo, con
un índice de hidroxilo comprendido entre 30 y 100 aproxima-
5 mente. Si se emplea un poliéster o poliéter con un índice de
hidroxilo comprendido entre 100 y 200, se obtiene habitual-
mente una espuma de poliuretano semi-rígida.

Puede emplearse cualquier agente espumante comúnmente
utilizado en la técnica. Los agentes espumantes en esta téc-
nica son, en general, los materiales capaces de liberar pro-
ductos gaseosos cuando se calientan o cuando reaccionan con
un isocianato. De preferencia el espumado se realiza intro-
duciendo un líquido de bajo punto de ebullición en la resina
catalizada. El calor de reacción es entonces suficiente para
10 expandir la mezcla hasta formar una espuma suficientemente
estable para conservar su forma hasta que la resina gelifi-
ca. Los líquidos adecuados son los hidrocarburos fluorclora-
dos que hierven en el intervalo comprendido entre 20 y 50°C
y mezclas de los mismos, por ejemplo triclorofluormetano,
15 triclorotrifluoretano, dicloromonofluormetano, monocloro-
etano, monocloromonofluoretano, difluormonocloroetano y di-
fluordicloroetano.
20

Otro agente espumante que es adecuado para realizar
la reacción de espumado a temperatura elevada se encuentra
25 en la patente estadounidense nº 2.865.869, que describe y
reivindica el uso de alcoholes terciarios en presencia de
ácidos fuertes concentrados como catalizadores. Son ejemplos
de alcoholes terciarios los siguientes: alcohol amílico ter-
ciario; alcohol butílico terciario; 2-metil-3-butin-2-ol;
30 1-metil-1-feniletanol; y 1,1,2,2-tetrafeniletanol, etc. Son

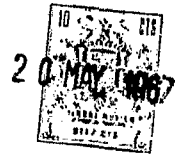


340806

1 ejemplos de catalizadores los siguientes: ácido sulfúrico;
ácido fosfórico; ácido sulfónico; cloruro de aluminio; etc.
Además, pueden emplearse varios alcoholes secundarios y gli-
coles como 1-fenil-1,2-etanodiol; 2-butanol; etc. En general,
5 los alcoholes secundarios deben ser utilizados con ácidos
fuertes concentrados como catalizadores como se ha indicado
anteriormente; no obstante, ciertos alcoholes secundarios
pueden ser utilizados sin el catalizador ácido, por ejemplo,
acetaldól, hidrato de cloral, etc. Otros agentes de espumado
10 que pueden usarse son los siguientes: ácidos policarboxíli-
cos, anhídridos de ácido policarboxílico, dimetilolureas,
polimetilolfenoles, ácido fórmico y cloruro de tetrahidroxi-
metilfosfonio. Además también pueden emplearse mezclas de
los agentes espumantes citados.

15 En la preparación de las composiciones de poliuretano
de este invento, de preferencia se hacen reaccionar el po-
límero hidroxilado y el poli-isocianato en una proporción su-
ficiente para proporcionar alrededor de 85 a 115 por ciento
de grupos isocianato con respecto al número total de grupos
20 hidroxilo y carboxilo presentes en el material polimérico
hidroxilado (y el agente espumante, caso de utilizarse). En
general la temperatura de reacción está comprendida entre
20° y 120°C aproximadamente, aunque pueden emplearse tempe-
raturas más elevadas y más bajas.

25 Los ácidos de fósforo del invento se emplean en canti-
dades comprendidas entre unas 2 y 20 partes en peso por 100
partes de polímero hidroxilado. La cantidad preferida es
aproximadamente de 4 a 15 partes en peso por 100 de políme-
ro. El compuesto de fósforo neutro del invento se emplea en
30 cantidades de 0,5 partes aproximadamente por lo menos, y



340806

1 preferiblemente de 1 a 15 partes aproximadamente, en peso,
por 100 partes de polímero hidroxilado. La cantidad preferi-
da de compuesto de fósforo neutro es aproximadamente de 2 a
10 partes en peso por 100 partes de polímero. Es preferible
5 añadir los compuestos de fósforo directamente sobre el po-
límero hidroxilado con objeto de reducir la viscosidad y a
continuación añadir el poli-isocianato y el agente espuman-
te; sin embargo, pueden obtenerse excelentes resultados cuan-
do todos los componentes se mezclan entre sí simultáneamente
10 o cuando se hace reaccionar previamente el compuesto o com-
puestos de fósforo con el componente isocianato.

Pueden incorporarse varios aditivos cuya acción con-
siste en proporcionar diferentes propiedades. Por ejemplo,
puede emplearse óxido de antimonio para mejorar la resisten-
15 cia a la combustión; cargas, como arcilla, sulfato cálcico
o sulfato amónico para reducir el precio de costo y aumen-
tar la densidad y la resistencia a la combustión; pueden añ-
dirse ingredientes tales como tintes para dar color y fibra
de vidrio de amianto o fibras sintéticas para aumentar la
20 resistencia.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar el pre-
sente invento, pero no se pretende que lo limiten. Todas las
partes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

En estos ejemplos se examinaron las características de
25 espumado de diversas composiciones para determinar el efec-
to producido por el uso de esta invención. Es de importancia
fundamental aquí una propiedad conocida como "tiempo de su-
bida" de la composición espumable. El "tiempo de subida" se
define como el intervalo de tiempo transcurrido entre la de-
30 posición de la mezcla espumable en el molde y la última ex-

340806

27



1 pansión detectable de la mezcla. La forma más rápida de de-
terminar en el laboratorio los tiempos de subida relativos
de varias mezclas espumables es medir el "tiempo libre de
adhesión" de la composición espumable. El "tiempo libre de
5 adhesión" se define como el intervalo de tiempo transcurrido
después de depositar la mezcla espumable en el molde en que
la espuma es pegajosa al tacto. Esta medida de las caracte-
rísticas de espumado de las composiciones espumables ha sido
utilizada en los siguientes ejemplos: .

10

EJEMPLO 1

Se prepara una mezcla de polímeros hidroxilados mez-
clando los siguientes componentes:

15

65 partes de un poliéster que contiene 2 moles de tri-
metilolpropano por 1 mol de anhídrido 1,4,5,
6,7,7-hexaclorobiciclo-(2.2.1)-5-hepteno-
2,3-dicarboxílico y con un índice de hidro-
xilo de unos 400.

20

25 partes de un polietilen-éter-poliol con un índice
de hidroxilo de 350 aproximadamente.

5 partes de una mezcla del 50 % aproximadamente de fos-
fato ácido de mono-(2-etilhexilo) y el 50 %
aproximadamente de fosfato ácido de di-(2-
etilhexilo).

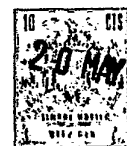
25

30 partes de triclorofluormetano.

30

Sobre esta composición se añaden 64 partes de una mez-
cla cruda comercial de isómeros de di-isocianato de tolieno
y 0,5 partes de un copolímero de silicona-glicol para contro-
lar el tamaño de celdilla (denominado I-530 por el fabrican-
te, Union Carbide Corporation). La mezcla se agita vigorosa-
mente durante 40 segundos y se vierte en el molde. Se produce

340806



1967

1 una espuma con una estructura de celdilla fina. El tiempo libre de adhesión es de 5,5 minutos. La espuma se vulcaniza a 80°C en 10 minutos.

EJEMPLOS 2-7

5 En estos ejemplos, se incorpora a la mezcla de polímero hidroxilado del Ejemplo 1 una cantidad adecuada de fosfato de tri(β-cloroetilo) junto con la misma cantidad de la mezcla de fosfato ácido del Ejemplo 1. Las proporciones de fosfato de tri(β-cloroetilo) varían entre 0,75 y 10 partes en peso de fosfato por 100 partes de polímero hidroxilado. A partir de las composiciones se preparan espumas de poliuretano por el mismo procedimiento empleado en el Ejemplo 1. Se determina el tiempo libre de adhesión para cada espuma. En algunos casos, las composiciones se espumaron en máquinas de espumar a gran escala y se midió el tiempo de subida de estas espumas. Los resultados están indicados en la Tabla I, que también contiene los resultados del Ejemplo 1.

TABLA I

Ejemplo N°	Fosfato de 2-etilhexilo (partes/100 partes de polímero)	Fosfato de tri(β-cloroetilo) (partes/100 partes de polímero)
1	5	nada
2	5	0,75
3	5	1,25
4	5	2,5
5	5	5,0
6	5	7,5
7	5	10

(sigue)

30

340806



1967

1

TABLA I (continuación)

Ejemplo N°	Tiempo libre de adhesión (minutos)	Tiempo de subida (segundos)	Retraso de la combustión (pulgadas/minuto) (mm/minuto)*
1	5,5	120	0,8 (20,3)
5	2	6,25	- - -
	3	7,5	- - -
	4	8,25	0,6 (15,2)
	5	7,5	0,4 (10,2)
	6	8,25	- - -
10	7	9,0	- - -

* Determinado por el método ASTM D-757-49

Los datos de la Tabla I indican que cuando la concentración del ácido de fósforo en la composición de poliuretano se mantiene constante, las características de espumado de las composiciones pueden controlarse mediante la incorporación de éster de fósforo neutro en proporciones seleccionadas.

15

EJEMPLO 8

El polímero hidroxilado del Ejemplo 1 se mezcla con 10 partes en peso (por 100 partes de polímero) de una mezcla que contiene alrededor del 50 % de fosfato ácido de monobutilo y el 50 % de fosfato ácido de dibutilo y 2,5 partes de fosfato de tri(β-cloroetilo). La composición se emplea para hacer una espuma de poliuretano como en el Ejemplo 1. Se mide el tiempo libre de adhesión y se compara con el de una composición idéntica a ésta pero en la que se ha omitido el fosfato terciario. Los tiempos libres de adhesión son los siguientes:

20

25

30



340806

1

Tiempo libre
de adhesión
(minutos)

Composición con 2,5 partes de fosfato de tri-
(β-cloroetilo) 4,25

5

Composición sin fosfato de tri(β-cloroetilo) 2,75

EJEMPLOS 9-23

En el Ejemplo 9 se repite el procedimiento del Ejemplo 1 y la composición tiene un tiempo libre de adhesión de 6 minutos. Después se prepara una serie de composiciones en la que todos los componentes son iguales a los del Ejemplo 9, a excepción de que también se incorpora en la composición uno de los siguientes compuestos de fósforo: fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, cloropropilfosfonato de bis-(cloropropilo), fosfito de fenilo y etileno, fosfito de trifenilo, tionofosfato de trimetilo, 2,3-dibromopropilfosfonato de bis(2,3-dibromopropilo) y fosfato de tri(2,3-dibromopropilo). Se midieron los tiempos libres de adhesión para todas las composiciones y los resultados están indicados en la Tabla II, junto con los resultados del Ejemplo 9.

20

25

30

340806



1

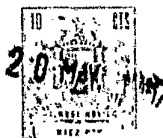
TABLA II

Ej. n ^o	Compuesto de fósforo neutro (partes/100 partes de polímero)	Nombre	Tiempo libre de adhesión (minutos)	Retraso de la combustión (pulgadas/minuto) (mm/minuto)
	9	ninguno	6,0	0,97 (24,6)
5	10	fosfito de trietilo	1,25	7,0
	11		2,5	7,5
	12		5,0	8,0
	13	fosfato de tricresilo	1,25	7,0
	14		2,5	7,75
10	15		5,0	9,5
	16	cloropropilfosfonato de bis(cloropropilo)	1,25	7,5
	17		2,5	7,5
	18		5,0	8,5
	19	fosfito de fenilo y etileno	5,0	8,0
15	20	fosfito de trifenilo	5,0	9,5
	21	tionofosfato de trimetilo	5,0	10,5
	22	2,3-dibromopropilfosfonato de bis(2,3-dibromopropilo)	5,0	9,0
20	23	fosfato de tri(2,3-dibromopropilo)	5,0	8,5

25 Los resultados de la Tabla II indican que los compuestos adicionales del invento pueden ser utilizados para controlar las características de espumado de las composiciones de poliuretano.

30 Las características de espumado de las composiciones de poliuretano que contienen los polímeros hidroxilados descritos en los siguientes Ejemplos 24 a 30 se modifican de forma análoga a la indicada en los ejemplos anteriores, cuando se incorporan a las mismas un ácido de fósforo y un com-

340806



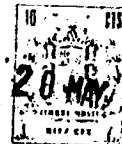
1 puesto de fósforo neutro del invento.

Ejemplo nº

Polímero hidroxilado

- | | |
|----|--|
| 24 | 6 moles de ácido adípico |
| | 10 moles de trimetilolpropano |
| 5 | índice de ácido: menor de 1 |
| | índice de hidroxilo: 504 |
| 25 | polipropilenglicol |
| | peso molecular: alrededor de 2000 |
| | índice de hidroxilo: 56 |
| 10 | 26 4 moles de ácido 1,4,5,6,7,7-hexaalo- |
| | robiciclo(2.2.1)-5-hepten-2,3-dicar- |
| | boxílico |
| | 7,6 moles de glicerol |
| | 2 moles de ácido adípico |
| 15 | índice de ácido: 5 |
| | índice de hidroxilo: 265 |
| | 27 3 moles de ácido adípico |
| | 5 moles de glicerol |
| | índice de ácido: 1 |
| 20 | índice de hidroxilo: 640 |
| | 28 1 mol de trimetilolpropano |
| | 6 moles de óxido de propileno |
| | índice de hidroxilo: 392 |
| | 29 8,8 moles de trimetilolpropano |
| 25 | 5 moles de ácido adípico |
| | 1 mol de anhídrido ftálico |
| | índice de ácido: menor de 1 |
| | índice de hidroxilo: 435 |

30



1

Ejemplo nº

Polímero hidroxilado

30

1 mol de ácido 1,4,5,6,7,7-hexa-
clobiciclo-(2.2,1)-5-hepten-2,3-
dicarboxílico

5

4 moles de óxido de propileno
índice de ácido: 0
índice de hidroxilo: 202.

10

Aunque el invento se ha descrito con referencia a ciertas realizaciones específicas, los expertos en la técnica observarán que es posible introducir muchas variaciones sin apartarse del espíritu y alcance del invento.

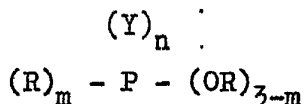
En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

15

1. Un procedimiento que consiste en hacer reaccionar (A) un polímero hidroxilado con un índice de hidroxilo comprendido entre 25 y 900 aproximadamente y (B) un ácido de fósforo, en presencia de (C) un compuesto de fosforo que posee la siguiente fórmula:

20



25

donde n es un número entero de 0 a 1, m es un número entero de 0 a 3, Y está seleccionado entre el grupo formado por oxígeno y azufre y R está seleccionado entre el grupo formado por alquilo, alquilo sustituido con halógeno, aralquilo, alcarilo y arilo, y (D) un agente espumante.

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que el polímero hidroxilado (A) es un poliéster constituido por el producto de reacción de un alcohol polihídrico y un compuesto policarboxílico.

340806

20



1

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el polímero hidroxilado (A) es una mezcla de un poliéster constituido por el producto de reacción de un alcohol polihídrico y un compuesto policarboxílico y de un poliéter constituido por el producto de reacción de un 1,2-epóxido monómero y un material seleccionado entre el grupo formado por alcohol polihídrico, ácido policarboxílico y compuesto polifenólico.

5

10

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que la porción policarboxílica del poliéster citado contiene un aducto de hexahalociclopentadieno y un compuesto policarboxílico.

15

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que el compuesto de fósforo (C) es fosfato de tri(β -cloro-etilo).

20

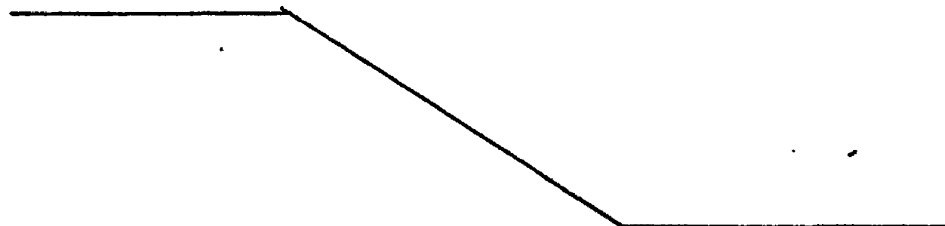
6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el ácido de fósforo es una mezcla de fosfato ácido de monobutilo y fosfato ácido de dibutilo.

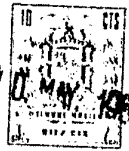
7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el ácido de fósforo es una mezcla de fosfato ácido de mono(2-etilhexilo) y de fosfato ácido de di(2-etilhexilo).

25

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO QUE CONSISTE EN HACER REACCIONAR (A) UN POLIMERO HIDROXILADO".

30





340806

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente Memoria descriptiva que consta de treinta y una -
páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 20 de Mayo de 1.967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30