

P.- 35.732

U.S. Ser N° 563.714 C-

93 SE



342749

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION

entidad / ~~de~~ nacionalidad norteamericana

con domicilio en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIETER . POLIHIDROXILADO CLORADO " (Clase Internacional 008g)

- 1 -

4.9.67

BAD ORIGINAL



Esta invención se refiere a poliéteres polihidroxi-
lados clorados preparados a partir de 4,4,4-tricloro-1,2-
epoxibutano y un material de base de hidrato de carbono, y
a un procedimiento para preparar estos poliéteres polihidro-
5 xilados clorados. La invención se refiere también a poliure-
tanos preparados a partir de dichos poliéteres polihidroxi-
lados.

Los poliuretanos son un grupo de plásticos extrema-
damente útiles, que tienen aplicaciones como espumas rígi-
10 das y flexibles, como adhesivos, recubrimientos, elástome-
ros, resinas para encapsulación o recubrimiento por colada,
en materiales textiles, etc. Las espumas de poliuretano han
encontrado amplios y variados usos en la industria. Por
ejemplo, las espumas rígidas se utilizan como aislantes y
15 las espumas flexibles y semi-rígidas en aplicaciones de amor-
tiguamiento y envasado. Dado lo deseable de proporcionar es-
pumadas de poliuretano de combustión lenta o difícil, se han
hecho numerosos intentos para dar propiedades de combustión
lenta a estos materiales. Los aditivos de combustión lenta,
20 aunque dan cierto grado de combustión lenta a la espuma, es-
tán sometidos a un número de desventajas porque estos aditi-
vos no están combinados químicamente en la espuma, sino que
están presentes simplemente en mezcla mecánica. Por tanto,
no se consiguen propiedades de combustión lenta estables y
25 uniformes empleando estos aditivos.

Más recientemente, en la preparación de espumas de
poliuretano de combustión lenta se ha empleado un aducto de
un epóxido que contiene halógenos y un alcohol polivalente
monomérico. No obstante, cuando en la preparación del aduc-
30 to se emplea un alcohol tal como el pentaeritritol, que fun-
de a 260°C, son necesarias temperaturas relativamente altas

342749



para llevar a cabo la reacción del alcohol, o además se requiere un disolvente inerte, que ha de ser eliminado después. Los costes de trabajo y los costes de equipo del procedimiento en que se emplean estos alcoholes hace aumentar notablemente el coste de preparación de espumas a partir de estos aductos. No solamente se requiere una elevada temperatura de trabajo, sino que el manejo de la masa de reacción es difícil por la elevada viscosidad de los reaccionantes. Además, aunque estos aductos dan de hecho un cierto grado de propiedades de combustión lenta a las espumas de poliuretano preparadas a partir de los mismos, el problema de la inflamabilidad en las espumas no ha sido eliminado por medio del empleo de estos aductos.

Es el objeto fundamental de esta invención proporcionar poliéteres polihidroxilados clorados capaces de dar propiedades significativas de combustión lenta a las espumas de poliuretano preparadas a partir de los mismos.

Otro objeto de la invención es proporcionar espumas de poliuretano rígidas, flexibles o semi-rígidas perfeccionadas que son de combustión extremadamente lenta.

Los objetos anteriores se consiguen, según esta invención, haciendo reaccionar 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano con un material de base de hidrato de carbono, en presencia de un catalizador de reacción a una temperatura entre aproximadamente 50° C y aproximadamente 200° C, para proporcionar un poliéter polihidroxilado clorado. Aunque por los expertos en la técnica es sabido que la introducción de cloro en una espuma confiere propiedades de combustión lenta a la espuma, y que particularmente que el 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano es un agente que contiene cloro satisfactorio para



este fin, se ha comprobado ahora que las espumas preparadas según el procedimiento de esta invención poseen, sorprendentemente, un grado inesperado de propiedades de combustión lenta, que las hace útiles en una amplia variedad de aplicaciones hasta ahora peligrosas.

La expresión "material de base de hidrato de carbono" utilizado en las reivindicaciones y en la presente Memoria descriptiva, incluye los hidratos de carbono y los hidratos de carbono oxialcoholados. De los hidratos de carbono son típicos la sacarosa, el almidón, la glucosa, la ramnosa, D-mannosa, maltosa y fructosa. También se incluyen en esta definición los hidratos de carbono parcial y completamente degradados, aunque ha de indicarse que los productos de degradación de los hidratos de carbono son hidratos de carbono inferiores. Así, los productos de degradación del almidón incluyen hidratos de carbono inferiores tales como la maltosa, isomaltosa, amilopectina, glucosa y amilosa. La expresión hidratos de carbono oxialcoholados quiere decir los productos de reacción de los hidratos de carbono antes indicados con epóxidos desprovistos de halógenos. Así, por ejemplo, el hidrato de carbono es hecho reaccionar con un epóxido en presencia de un catalizador de reacción para proporcionar los hidratos de carbono oxialcoholados deseados.

Los materiales de base de hidratos de carbono empleados en las realizaciones preferidas de esta invención están seleccionados del grupo que consta del producto de reacción de almidón y un alcohol polivalente; el producto de reacción oxialcoholado del almidón y un alcohol polivalente; el producto de reacción del almidón y un ácido inorgánico; el pro-



ducto oxialcoholado de reacción del almidón y un ácido inor-
gánico; el producto de reacción del almidón, un ácido inor-
gánico y un alcohol polivalente; el producto oxialcoholado
de reacción del almidón, un ácido inorgánico y un alcohol
5 polivalente; el producto de reacción de sacarosa y agua;
los productos oxialcoholados de reacción de sacarosa y agua;
el producto de reacción de sacarosa y un alcohol polivalen-
te y el producto oxialcoholado de reacción de sacarosa y
un alcohol polivalente.

10 El producto de reacción del almidón y un alcohol
polivalente se prepara mezclando almidón con un alcohol po-
livalente que contiene al menos dos grupos hidroxilo. Si se
desea, el almidón es degradado parcial o completamente aña-
diendo un catalizador ácido al sistema. Las temperaturas
15 elevadas, por ejemplo temperaturas en el intervalo de apro-
ximadamente 30° C a 200° C, aceleran la degradación. Se ob-
tiene un producto oxialcoholado de reacción de almidón y un
alcohol polivalente haciendo reaccionar la mezcla de reac-
ción anteriormente descrita con un epóxido desprovisto de
20 halógenos. La oxialcoholación se lleva a cabo en presencia
de un catalizador ácido o básico, y es acelerada calentando
la mezcla de reacción hasta una temperatura entre aproxi-
madamente 30° y aproximadamente 200° C. La temperatura par-
ticular empleada depende de la elección de los reaccionan-
25 tes, el grado de degradación el tiempo de reacción, etc.
Preferiblemente, el polieter polihidroxiado obtenido por
la oxialcoholación de la mezcla de almidón-alcohol poliva-
lente es hecho reaccionar con cantidades adicionales de al-
midón y epóxido, hasta que la relación molar de unidad de
30 peso de glucosa total del almidón a alcohol polivalente es



de al menos 2:1. Aumentando la proporción de almidón en el poliéter de esta manera, se aumenta la funcionalidad del sistema y disminuye el coste del poliéter.

5 Cualquier almidón de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_x$ se utiliza en la preparación del reaccionante basado en almidón. Estos compuestos son hidratos de carbono o polisacáridos que se encuentran de modo natural en muchas células vegetales. Almidones típicos que pueden ser utilizados convenientemente incluyen el almidón de patata, almidón de maíz, almidones
10 clorados, almidón enriquecido, almidón de tapioca, almidón de trigo, sus mezclas y similares. Desde un punto de vista económico son preferidos el almidón de tapioca, almidón de patata y almidón de maíz. El almidón puede encontrarse en una forma anhidra o en estado húmedo, con un contenido, por
15 ejemplo, tan elevado como aproximadamente 20 por ciento en peso de agua. Cada unidad de peso de glucosa de almidón es equivalente a 162 gramos de almidón en forma de anhidra, pero normalmente cada unidad de peso de glucosa de almidón contiene agua asociada con ella. Las proporciones y relaciones
20 molares se indican en esta invención con respecto a almidón anhidro.

En la preparación del material de base de almidón anteriormente descrito puede emplearse cualquier alcohol polivalente que contenga al menos dos grupos hidroxilo. Se
25 prefiere emplear glicerina, glicol de etileno, glicol de propileno, sorbitol y similares, por su disponibilidad y facilidad de reacción. No obstante, los alcoholes polivalentes que pueden ser empleados convenientemente incluyen el pentaeritritol, hexanotriol, trimetilol propano, trime-
30 tilol etano, 1,2-butanolol, dietileno glicol, trietileno



glicol, 2-buteno 1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, 3-cloro-1,2-propanodiol, 2-cloro-1,3-propanodiol, sus mezclas y similares, pero no es necesario limitarse a éstos.

5 Cuando se emplea un epóxido desprovisto de halógenos en la preparación del material de base de hidrato de carbono, puede emplearse convenientemente cualquier compuesto o mezcla de compuestos que contengan un 1,2-óxido. Son típicos de estos compuestos los óxidos de alcoholeno, los óxidos de aril-alcoholo, óxidos de cicloalcoholeno, y similares. Los reaccionantes específicos incluyen, pero no se limitan a éstos, el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno glicídol, óxido de isobutileno, óxido de n-hexilo, epihalohidrinas, óxido de ciclobutileno, óxido de ciclohexileno, sus mezclas y similares. Los epóxidos preferidos son los óxidos de alcoholeno inferior, esto es, los que contienen entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 átomos de carbono, tales como el óxido de etileno, óxido de propileno, etc.

20 El catalizador ácido utilizado tanto en las operaciones de degradación como de oxialcoholación es cualquier catalizador inorgánico, orgánico, o ácido de Lewis. El ácido de Lewis preferido es el eterato de trifluoruro de boro. Otros catalizadores ácidos de Lewis incluyen el tricloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de titanio, tetracloruro de estaño, cloruro férrico y arcillas ácidas, tales como la arcilla Tonsil, pero no se limitan a éstos. Otros catalizadores ácidos adecuados incluyen los ácidos inorgánicos, tales como el ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y similares. Son representativos de los catalizadores ácidos orgánicos el ácido acético, el ácido tricloroacético, ácido



succínico, etc. Los catalizadores alcalinos adecuados para ser utilizados en reacciones de oxialcoholación en que se emplea un epóxido desprovisto de halógenos incluyen el hidróxido de sodio, el bicarbonato de sodio, metilato de sodio, y similares.

Un material de base de hidrato de carbono ilustrativo que comprende el producto de reacción de almidón y un ácido inorgánico se prepara mezclando almidón con ácido fosfórico a temperatura elevada. El producto oxialcoholado de reacción de almidón y un ácido inorgánico se prepara haciendo reaccionar una mezcla de almidón y ácido, tal como la mezcla anteriormente descrita de almidón y ácido fosfórico, con cualquiera de los epóxidos desprovistos de halógenos definidos anteriormente, antes de la reacción con 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano. En otra realización, se prepara un poliéter basado en almidón-fósforo añadiendo ácido fosfórico a una mezcla de un alcohol polivalente con almidón hidrolizado, y después oxialcoholando el material resultante. Aunque la proporción de los reaccionantes no es crítica, se ha comprobado que una cantidad de ácido fosfórico equivalente a una concentración molar de P_2O_5 en el intervalo entre aproximadamente 1.5 y aproximadamente 3 moles de P_2O_5 por peso unitario de glucosa de almidón proporciona un medio de reacción adecuado.

En la preparación de las mezclas de almidón-ácido fosfórico puede emplearse cualquier ácido fosfórico disponible. Desde un punto de vista de economía, disponibilidad y facilidad de manejo, los ácidos fosfóricos preferidos incluyen los ácidos fosfóricos que contienen entre aproximadamente 75 y aproximadamente 120 por ciento de PO_4H_3 en pe-

342749



so, pero no se limitan a éstos. Los tipos actualmente disponibles en el comercio, con concentraciones en este intervalo, incluyen el ácido fosfórico de 85 por ciento (61.5 por ciento de P_2O_5), ácido fosfórico de 100 por cien (72 por ciento de P_2O_5), ácido fosfórico de 105 por ciento (76 por ciento de P_2O_5), ácido fosfórico de 115 por ciento (84 por ciento de P_2O_5), anhídrido fosfórico (100 por ciento de P_2O_5), y sus mezclas.

En la preparación del material de hidrato de carbono basado en almidón-fósforo puede utilizarse cualquiera de los alcoholes polivalentes discutidos anteriormente en relación con la preparación del producto oxialcoholado de reacción de almidón y alcohol polivalente. De modo similar, cualquiera de los epóxidos anteriormente descritos puede ser empleado para oxialcoholar la mezcla de reacción de almidón-ácido fosfórico.

La proporción de epóxido total que puede ser añadido a los reaccionantes en la preparación del producto oxialcoholado de reacción de almidón y ácido fosfórico está limitada solamente por la cantidad de ácido libre y/o catalizador que puede haber presente. La mezcla formada mezclando almidón y ácido fosfórico, como se ha descrito anteriormente, contiene radicales hidroxilo proporcionados por el ácido fosfórico, que están disponibles para reaccionar con el epóxido. Además, los radicales hidroxilo proporcionados por el almidón y sus productos de degradación, el alcohol polivalente y el agua si está presente, están disponibles para reaccionar con el epóxido mientras haya ácido libre y/o catalizador presentes en el sistema. Así, la cantidad mínima de epóxido que reacciona con la mezcla formada mezclando al-



midón y ácido fosfórico es aproximadamente equivalente a 1 mol de epóxido por radical hidroxilo presente en forma de ácido fosfórico. No obstante, la proporción de epóxido usualmente añadida se encuentra entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 moles de epóxido por total de radicales hidroxilo presentes en el sistema.

Quando se utiliza un alcohol polivalente, la proporción está generalmente en el intervalo entre aproximadamente 0'2 y 4, y preferiblemente en el intervalo entre aproximadamente 0'2 y aproximadamente 1'0 moles de alcohol por peso unitario de glucosa de almidón.

Quando se emplea un catalizador adicional, distinto del ácido fosfórico, la proporción de catalizador añadido es de al menos aproximadamente 0'05 por ciento, y preferiblemente entre aproximadamente 0'1 y aproximadamente 2 por ciento del peso combinado de reaccionantes.

Se efectúa la degradación del almidón y una disminución en la viscosidad de la muestra calentando la mezcla de almidón-ácido fosfórico a una temperatura entre 30° y 120°C. Las operaciones de alcoholilación se llevan a cabo preferiblemente a temperaturas similares. En la preparación de este poliéter también es deseable la eliminación de volátiles para proporcionar un producto puro.

En otra realización preferida del procedimiento de esta invención, un material de base hidrato de carbono que comprende el producto de reacción de sacarosa y agua o sacarosa y un alcohol polivalente se obtiene mezclando sacarosa con agua o un alcohol polivalente. El calentamiento de la mezcla a temperaturas elevadas, es decir, entre aproximadamente 25° y 150°C, en presencia de un catalizador ácido,

342749



causa la degradación parcial o completa de la sacarosa. Puede obtenerse un producto de reacción de oxialcoholación haciendo reaccionar el producto de reacción de sacarosa y agua o un alcohol polivalente con un epóxido desprovisto de halógenos, antes de la reacción con 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano. Las condiciones de reacción de la operación de oxialcoholación son iguales que las discutidas anteriormente en relación con el material de hidrato de carbono basado en almidón. Aunque no es crítica la cantidad de sacarosa empleada en la formulación de este poliéter, se obtienen poliéteres que tienen números de hidroxilo superiores a medida que se aumenta la relación molar de sacarosa a epóxido. Se obtienen los poliéteres preferidos cuando la relación molar de epóxido total a sacarosa es mayor de 3:1. Sorprendentemente, se ha comprobado que un poliéter polihidroxilado clorado preparado añadiendo una mezcla de epóxido que contiene 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano a sacarosa oxietilada preparada según el procedimiento anteriormente explicado, es particularmente efectivo en la preparación de espumas de combustión lenta. Así las espumas preparadas a partir de este poliéter polihidroxilado mostraron propiedades de combustión lenta muy superiores a las espumas de uso industrial normal.

El material de base de hidrato de carbono se utiliza preferiblemente en el procedimiento de esta invención en forma de una disolución o mezcla con agua, alcoholes polivalentes líquidos o ácidos inorgánicos. Según las condiciones de reacción empleadas, la adición de estos materiales al hidrato de carbono puede dar como resultado una degradación parcial o completa del mismo. Así, como se ha explicado anteriormente, calentando un hidrato de carbono tal como la

342749



sacarosa con glicerina, en presencia de un catalizador áci-
do, se efectúa la degradación de la sacarosa. Sin embargo,
los hidratos de carbono tales como la glucosa, ramnosa,
D-manosa y maltosa se utiliza preferiblemente en su estado
5 fundido.

Según el procedimiento de la invención, un material
de base de hidrato de carbono, tal como un material prepa-
rado según uno de los procedimientos antes descritos, se
hace reaccionar con 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano a una
10 temperatura elevada, en presencia de un catalizador ácido,
10 para proporcionar un poliéter polihidroxilado clorado que
tiene superiores propiedades de combustión lenta. Cualquie-
ra de los ácidos anteriormente ilustrados es un catalizador
adecuado. El catalizador se emplea en una proporción de des-
15 de aproximadamente 0'1 hasta 10 por ciento en peso del mate-
rial de base de hidrato de carbono.

Ha de entenderse que la reacción del 4,4,4-tricloro-
1,2-epoxibutano con el material de base de hidrato de carbo-
no en el procedimiento de esta invención, es una reacción de
20 oxialcoholación. Sin embargo, como se ha discutido anterior-
mente, a veces es deseable oxialcoholar el material de base
de hidrato de carbono con un epóxido desprovisto de halóge-
nos, antes de la reacción esencial de oxialcoholación con
4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano. La oxialcoholación con el
25 epóxido desprovisto de halógenos disminuye el coste y la vis-
cosidad del poliéter polihidroxilado resultante, aumentando
así el atractivo comercial del producto. Por la misma razón
es deseable también disponer el 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibu-
tano en forma de una mezcla con un epóxido desprovisto de ha-
30 lógenos. Cuando se utilizan epóxidos desprovistos de halóge-



nos en la preparación del material de base de hidrato de carbono, y cuando se dispone el epóxido desprovisto de halógenos en forma de una mezcla con el epóxido clorado, la cantidad de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano añadida a la mezcla de reacción se selecciona de modo que la relación de epóxido total a hidrato de carbono empleado en la preparación del material es tal que el poliéter polihidroxiado clorado resultante tiene un número de hidroxilo entre aproximadamente 30 y aproximadamente 800. Los poliéteres polihidroxiados clorados que tienen un elevado número de hidróxilo son adecuados para preparar espumas rígidas; los que tienen números de hidroxilo relativamente bajos se utilizan en espumas flexibles. También es esencial para el procedimiento de esta invención que el 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano comprenda al menos 15 por ciento en peso de los reaccionantes empleados para preparar poliéter polihidroxiado clorado, para conseguir propiedades de combustión lenta satisfactorias.

Se emplea una temperatura de reacción entre aproximadamente 30° y aproximadamente 200°C, prefiriéndose una temperatura de entre aproximadamente 70° y 130°C en la reacción entre el material de base de hidrato de carbono y el 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano para proporcionar el poliéter polihidroxiado clorado deseado.

Una vez que la reacción se ha completado, los volátiles son eliminados, proporcionando el poliéter polihidroxiado clorado con buena pureza.

Como se ha discutido anteriormente, los poliéteres polihidroxiados clorados de esta invención son especialmente útiles para la preparación de las espumas de poliuretano. Cuando se utilizan en la preparación de espumas rígidas, el

342749



poliéter polihidroxilado clorado na de tener un número de hidroxilo de aproximadamente 175-800. Para preparar espumas semi-rígidas, el número de hidróxilo del poliéter ha de estar entre aproximadamente 75 y 175. Para preparar espumas flexibles, los números de hidroxilo han de estar entre aproximadamente 30 y 60. Las espumas de poliuretano de esta invención se preparan haciendo reaccionar el poliéter polihidroxilado clorado antes descrito con un poliisocianato orgánico, en presencia de un catalizador de la reacción y de un agente espumante o de expansión.

En la preparación de las espumas de poliuretano puede emplearse cualquiera de los poliisocianatos orgánicos ampliamente conocidos. Estos incluyen los diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos. Como es natural, se prefieren los diisocianatos orgánicos a causa de su disponibilidad en el comercio, y especialmente las mezclas de isómeros de tolueno diisocianato, que son fácilmente obtenibles en el comercio. El isocianato más común disponible es el tolueno diisocianato, que es una mezcla de aproximadamente 80 por ciento en peso de 2,4-tolueno diisocianato y aproximadamente 20 por ciento en peso del isómero 2,6-. Otros isocianatos ilustrativos típicos incluyen los siguientes: metileno-bis-(4-fenil isocianato); 3,3'-bitolueno-4,4'-diisocianato; 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno diisocianato; naftaleno-1,5- diisocianato; hexametileno diisocianato; 1,4-fenileno diisocianato; polifenileno polimetileno isocianato, etc, pero no se limitan a éstos. La cantidad de isocianato empleada en la preparación de las espumas de poliuretano ha de ser suficiente para proporcionar al menos 0.7 grupos NCO por grupo hidroxilo presente en el sistema de reacción. Puede emplearse convenientemente

342749

43



temente un exceso de compuesto de isocianato; sin embargo, esto es generalmente no deseable por el elevado coste de los compuestos de isocianato. Es preferible, por lo tanto, utilizar no más de aproximadamente 1'5 grupos NCO por grupo de hidroxilo, y preferiblemente entre aproximadamente 0'9 y 1'1 grupos NCO por grupo hidroxilo.

El agente espumante empleado puede ser cualquiera de los conocidos como útiles para este fin, tales como el agua, los hidrocarburos halogenados, y sus mezclas. Hidrocarburos halogenados típicos incluyen los siguientes: monofluorotriclorometano, difluorodichlorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, cloruro de metileno, cloroformo, y tetracloruro de carbono, pero no se limitan a éstos. La cantidad de agente espumante empleado puede ser variada en un amplio intervalo. No obstante, generalmente los hidrocarburos halogenados se emplean en una proporción desde 1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso del poliéter polihidroxilado clorado de la presente invención, y puede emplearse agua en una proporción de desde 0'1 hasta 10 partes en peso por 100 partes en peso del polieter polihidroxilado clorado de la presente invención.

En este procedimiento puede emplearse cualquiera de los catalizadores conocidos como útiles en la preparación de espumas de poliuretano, incluyendo aminas terciarias, sales metálicas, y sus mezclas. Las aminas terciarias típicas incluyen las siguientes: N-metil morfolina, N-hidroxi-etil morfolina, trietileno diamina, trietilamina y trimetilamina, pero no se limitan a éstas. Las sales metálicas típicas incluyen, por ejemplo, las sales de antimonio, estaño y hierro, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, octoato es

342749



tannoso, etc. En líneas generales, el catalizador se emplea en una cantidad de desde 0'1 hasta 2'0 por ciento, con respecto al peso de poliéter de la presente invención.

5 En la preparación de las espumas de poliuretano de la presente invención se prefiere emplear cantidades muy pequeñas de un agente tensioactivo, para mejorar la estructura celular de la espuma de poliuretano. De estos agentes tensioactivos son típicos los aceites de silicona y los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno. En general
10 se emplean hasta 2 partes en peso del agente tensioactivo por 100 partes de poliéter.

Pueden emplearse varios aditivos que sirven para dar diferentes propiedades, por ejemplo, cargas, tales como arcilla, sulfato de calcio o fosfato de amonio, que pueden
15 añadirse para disminuir el coste y mejorar las propiedades físicas. Para colorear pueden añadirse ingredientes tales como colorantes, y para reforzar pueden añadirse fibra de vidrio, amianto, o fibras sintéticas, Pueden añadirse, además plástificantes, desodorantes y antioxidantes.

20 Como se ha discutido anteriormente, las espumas preparadas según el procedimiento de esta invención son de combustión notablemente lenta. Así, como se verá en los ejemplos siguientes, algunas de estas espumas resisten una llama de 1092°C durante hasta dos horas.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la práctica de esta invención. Todas las partes y tantos por ciento son en peso, si no se especifica otra cosa.

EJEMPLO 1

30 En un recipiente de reacción de 2 litros se introdujeron glicerina (92 partes) y eterato de trifluoruro de boro

342749



(3'4 partes). Se aplicó calor al dispositivo de reacción, y la temperatura aumentó gradualmente hasta 140°C. Se añadió almidón (240 partes) a la mezcla caliente, a una velocidad suficiente para mantener la temperatura entre 130°C y 140°C.

5 Una vez completada la adición, la temperatura fué mantenida a 130°C hasta que el ensayo de yodo indicó que no había almidón presente (ausencia de color azul utilizando una disolución en agua de IK-I₂ para el ensayo). Se requirieron unos 35 minutos para la hidrólisis completa del almidón. Después

10 se añadió gradualmente óxido de propileno adicional (150 partes). Después se introdujeron en la mezcla de reacción eterato de trifluoruro de boro (3'4 partes) y almidón (240 partes). El almidón últimamente añadido fué hidrolizado mientras se mantenía la temperatura a 130°C, hasta que el

15 ensayo de yodo fué negativo. La hidrólisis requirió aproximadamente 1 hora. Después se añadió óxido de propileno (100 partes), manteniendo mientras tanto una temperatura de 115-130°C. De nuevo se añadieron eterato de trifluoruro de boro (3'4 partes) y almidón (240 partes), y la mezcla de reacción

20 fué calentada a 130°C durante 1'5 horas, momento en que el ensayo de yodo fué negativo. .

Una parte (350 partes) de la mezcla de reacción fué separada a un recipiente de reacción de 3 litros, y se añadió 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano (1520 partes), manteniend

25 do mientras tanto una temperatura de 110-120°C. Los volátiles fueron eliminados a 120°C y a una presión de menos de 25 mm. de mercurio, durante 3 horas. El poliol resultante tenía un pH de 4'4 y un número o índice de hidroxilo de 206 mg de KOH por gramo.

342749



EJEMPLO 2

5

En un matraz de 5 litros se introdujeron ácido fosforico de 105 por ciento (235 partes), ácido fosfórico de 85 por ciento (58 partes) y almidón (135 partes). Se aplicó calor al dispositivo de reacción, y la temperatura de la mezcla aumentó hasta 90°C. Se añadió almidón adicional (135 partes), manteniendo mientras tanto la temperatura a 90-95°C. Después de 0'5 horas el almidón se había hidrolizado a hidratos de carbono inferiores, y se añadió 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano (2937 g.), manteniendo mientras tanto una temperatura de 90-95°C. Los volátiles fueron destilados a 80°C y una presión de 1-3 mm. de mercurio. Se determinaron las siguientes propiedades del poliol resultante:

10

15

- pH: 3'5
- Nº de ácido: 0'5 mg. de KOH/g.
- Nº de hidroxilo: 247 mg. de KOH/g.

20

25

A 100 partes del poliol anterior se añadió 1 parte de N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, 1 parte de un agente tensioactivo de copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno y 24'4 partes de triclorofluorometano. La mezcla fué agitada hasta ser homogénea. Después se añadieron 62'5 partes de polifenileno-polimetileno isocianato. Después de agitarla, la mezcla fué vertida en una caja rectangular. Se observó espesamiento de la muestra después de 17 segundos. Después de 173 segundos, la espuma comenzó a ascender, y se obtuvo una espuma no pegajosa después de 185 segundos. La espuma tenía excelentes propiedades físicas, como se expone en la Tabla II siguiente:

342749

EJEMPLO 3



5 Eterato de trifluoruro de boro (1'1 partes y agua
100 partes) fueron introducidos en un dispositivo de reac-
ción que contenía 342 partes de sacarosa. Fué aplicado ca-
lor, y la temperatura de la mezcla aumentó a 70°C. Se aña-
dió óxido de etileno (140 partes), manteniendo mientras tan-
to una temperatura de 50-70°C. Los volátiles fueron elimi-
nados a 70°C y presión de 3 mm. de mercurio. La temperatura
fué aumentada hasta 80°C, y se añadieron más eterato de tri-
10 fluoruro de boro (2'3 partes) y 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibu-
tano (1845 partes), manteniendo mientras tanto una tempera-
tura entre 70 y 80°C. El poliol resultante tenía un pH de
4'6, un número de ácido de 0'5 mg. de KOH/g., y un número
de hidroxilo de 193 mg. de KOH/g.

EJEMPLO 4

20 Eterato de trifluoruro de boro (1'1 partes) y agua
(100 partes) fueron introducidos en un dispositivo de reac-
ción que contenía 342 partes de sacarosa. Fué aplicado ca-
lor, y la temperatura de la mezcla aumentó hasta 70°C. Se
añadió óxido de etileno (110 partes) manteniendo mientras
tanto una temperatura de 50-70°C. Los volátiles, principal-
mente agua, fueron eliminados a 75-80°C y una presión de 3
mm. de mercurio. Se añadieron a la mezcla de reacción ete-
rato de trifluoruro de boro (2'3 partes) y 4,4,4-tricloro-
25 1,2-epoxibutano (1147 partes) manteniendo mientras tanto
una temperatura de 80°C. El poliol resultante tenía un nú-
mero de hidroxilo de 279 mg. de KOH/g. y una viscosidad de
2.000.000 a 29°C.

30 Se preparó una espuma siguiendo el procedimiento del
Ejemplo 3. La composición de la espuma se expone en la Ta-

342749



bla I siguiente, y sus propiedades se indican en la Tabla II siguiente.

EJEMPLO 5

Se introdujo glicerina (92 partes) en un dispositivo de reacción que contenía 342 partes de sacarosa. Se aplicó calor, y la temperatura de la mezcla aumentó hasta 150°C.

Una vez que la mezcla se hizo homogénea, se añadió éterato de trifluoruro de boro (2'3 partes). Después se añadió una mezcla de óxido de propileno (392 partes) y 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano (1185 partes), manteniendo mientras tanto una temperatura de 80-90°C. Los volátiles fueron eliminados a 90°C y una presión de menos de 10 mm. de mercurio. Se determinaron las siguientes propiedades del poliol resultante.

Nº de hidroxilo: 344 mg. de KOH/g.

Nº de ácido: 1'5 mg. de KOH/g.

Viscosidad : 73.000 cps. a 25°C.

Fué preparada una espuma a partir de este poliol, con los reaccionantes y las proporciones indicadas en la Tabla I siguiente. Sus propiedades se indican en la Tabla II siguiente.

EJEMPLO 6

Se añadió éterato de trifluoruro de boro (1'1 partes) a 822 partes del producto del Ejemplo 5, y después se añadió 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano (152 partes), manteniendo mientras tanto una temperatura de 70-90°C. Los volátiles fueron eliminados a 80-90°C y una presión de menos de 10 mm. de mercurio. Se determinaron las siguientes propiedades del poliol resultante.

342749



Nº de hidroxilo/: 289 mg. de KOH/g.
Nº de ácido : 1'8 mg. de KOH/g.
Viscosidad : 179.625 cps. a 25°C.

5 La composición de la espuma preparada a partir de este polirol se expone en la Tabla I. Sus propiedades se indican en la Tabla II.

EJEMPLOS 7-10

10 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 4, se hizo reaccionar óxido de etileno (110 partes) con sacarosa (342 partes) en una disolución en agua (100 partes) que contenía eterato de trifluoruro de boro (2'3 partes). Los volátiles fueron eliminados a 75-80°C y una presión de 8 mm. de mercurio. En el dispositivo de reacción se introdujo más eterato de trifluoruro de boro (2'3 partes). La composición resul-
15 tante se dividió en porciones A, B, C y D, que fueron empleadas como materiales de partida en los Ejemplo 7-10 respectivamente.

20 En el ejemplo 7, se hizo reaccionar la parte A (550 partes) con una mezcla de 494 partes de óxido de propileno y 494 partes de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano, manteniendo mientras tanto una temperatura de la mezcla de reacción de 70-90°C. Los volátiles fueron eliminados a 80-90°C y una presión de menos de 10 mm. de mercurio. El polirol resultante tenía un número de hidroxilo de 374 mg. de KOH/g. y una
25 viscosidad de 46.000 cps. a 25°C.

Fue preparada una espuma empleando este polirol, con los reaccionantes y en las proporciones indicadas en la Tabla I. Las propiedades de la espuma se exponen en la Tabla II.

30 En el ejemplo 9, 325 partes de óxido de propileno



fueron añadidas a la porción B (370 partes), manteniendo al mismo tiempo una temperatura de 70-90°C. Una vez finalizada la adición, se añadieron 327 partes de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano. Los volátiles fueron eliminados a 80-90°C y una presión de menos de 10 mm. de mercurio. El polirol resultante tenía un número de hidroxilo de 374 mg. de KOH/g. y una viscosidad de 71.600 cps. a 25°C.

Los datos de la espuma preparada a partir de este polirol se exponen en las Tablas I y II siguientes.

En el ejemplo 9, la parte C (370 partes) fué hecha reaccionar con 325 partes de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano, manteniendo mientras tanto una temperatura de 70-90°C. Una vez finalizada la adición, se añadieron 324 partes de óxido de propileno. Los volátiles fueron eliminados a 80-90°C y una presión de menos de 10 mm. de mercurio. El polirol resultante tenía un número de hidroxilo de 389 mg. de KOH/g. y una viscosidad de 96.000 cps. a 25°C.

Los datos de la espuma preparada a partir de este polirol se exponen en las Tablas I y II siguientes:

En el ejemplo 10, 183 partes de óxido de etileno fueron añadidas a la parte D (406 partes), manteniendo mientras tanto una temperatura de 70-90°C. Después de finalizada la adición, se añadió una mezcla de 179 partes de óxido de propileno y 359 partes de óxido de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano. Los volátiles fueron eliminados a 80-90°C y una presión de menos de 10 mm. de mercurio. El polirol resultante tenía un número de hidroxilo de 380 mg. de KOH/g. y una viscosidad de 39.000 cps. a 25°C.

Los datos de la espuma preparada a partir de este polirol se indican en las Tablas I y II.

342749

EJEMPLO 11



5 Eterato de trifluoruro de boro (1'1 partes) y agua
(100 partes) fueron introducidos en un dispositivo de reac-
ción que contenía 342 partes de sacarosa. Se aplicó calor,
y la temperatura de la mezcla aumentó hasta 70°C. Se añadió
óxido de etileno (110 partes), manteniendo mientras tanto
una temperatura de 50-70°C. Los volátiles, principalmente
agua, fueron destilados a 75-80°C y una presión de 3 mm. de
mercurio. A la mezcla de reacción se añadió eterato de tri-
lo fluoruro de boro (2'3 partes) y una mezcla de 50 partes de
óxido de propileno, 50 partes de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibu-
tano, manteniendo mientras tanto una temperatura entre 70-
80°C. Una vez finalizada la adición, los volátiles fueron
eliminados a 90°C bajo una presión de 1 mm. de mercurio.
15 El poliol tenía las siguientes propiedades.

Nº de hidroxilo	:	320 mg. de KOH/g.
Nº de ácido	:	1'5 mg. de KOH/g.
Viscosidad	:	35.400 cps. a 25°C
pH	:	3'4

20 Los datos de la preparación de una espuma empleando
este poliol se exponen en la Tabla I siguiente; las propie-
dades de la espuma se indican en la Tabla II.

342749



TABLA I
DATOS DE ESPUMADO

Ingredientes usados en la espuma, en partes en peso

Ejemplar No	Polietileno	(1) Agente tensioactivo de copolimerizado de bitoloxano y oxialcolileno	N,N,N',N'-butanodiamina	Triclorofluorometano
-------------	-------------	---	-------------------------	----------------------

Polifenileno
polimetileno
isocianato

Tiempo de pesamiento (formación de crema) SG

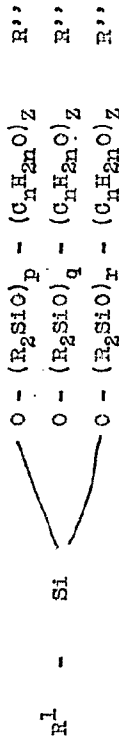
Tiempo de formación de espuma, SG

Tiempo de pegajosidad SG

62,5	17	173	185
75	18	121	111
87	17	120	118
91	20	165	195
94	22	111	135
94	19	130	141
98	19	90	84
96	16	60	60
240	23	200	215

2	100	1	1	24,4
4	100	1,5	1,5	26
5	100	2	2	29
6	100	2	2	29
7	100	2	2	29
8	100	2	2	29
9	100	2	2	29
10	100	2	2	29
11	300	6,0	4,8	89

(1) Los agentes tensioactivos empleados en estas formulaciones tienen la fórmula general



en la que R, R' y R'' son radicales alcohilo de C₁₋₈; p, q, y r son, cada uno, de 2 a 15, y -(C_{n-2n}O)_z es un bloque de polioxialcolileno, que es preferiblemente un bloque de polioxietileno-polioxipropileno que contiene de 10 a 50 de cada unidad de oxialcolileno.

342749

342749

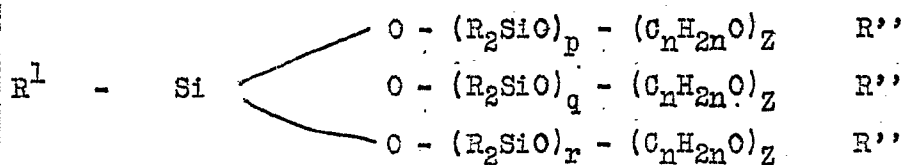
TABLA I

DATOS DE ESPUMADO

Ingredientes usados en la espuma, en partes en peso

Ejem- plo Nº	Polies- ter	(1) Agente tensioac- tivo de copolime- ro de blo- que de sí- loxano y oxialcohi- leno	N,N,N',N'- tetrametil- butanodiami- na	Triclorofluoro- metano	Polifen polimet isocian	
5						
	2	100	1	1	24,4	162,5
10	4	100	1,5	1,5	26	75
	5	100	2	2	29	87
	6	100	2	2	29	91
	7	100	2	2	29	94
	8	100	2	2	29	94
	9	100	2	2	29	98
15	10	100	2	2	29	96
	11	300	6,0	4,8	89	240

(1) Los agentes tensioactivos empleados en estas formulaciones tienen la fórmula general



en la que R, R¹ y R'' son radicales alcohilo de C₁₋₈; p, q y r son, cada uno, de 2 a 15, y -(C_nH_{2n}O)_z es un bloque de polioxialcoholeno, que es preferiblemente un bloque de polioxietileno-polioxipropileno que contiene de 10 a 50 de cada unidad de oxialcoholeno.

342749



en peso
clorofluoro-
ano

Polifenileno
polimetileno
isocianato

Tiempo de es-
pesamiento
(formación
de crema)
sg

Tiempo de for-
mación de es-
puma, sg

Tiempo de
pegajosidad
sg

4,4	162,5	17	173	185
5	75	18	121	111
9	87	17	120	118
9	91	20	165	195
9	94	22	111	135
9	94	19	130	141
9	98	19	90	84
9	96	16	60	60
9	240	23	200	215

formulacio-

R''

R''

R''

C₁₋₈; D, q, y

bloque de

bloque de po-

o a 50 de ca

342749



TABLA II

DATOS FISICOS DE LAS ESPUMAS

Ejemplo N°	Densidad kg/m ³	Dirección para- lela	Resistencia a la compresión kg/cm ²	Dirección perpen- dicular
2	35'52	2'531	1'05	
4	35'04	2'807	1'148	
5	33'54	2'667	1'323	
6	32'00	2'289	1'393	
7	32'17	2'527	9'45	
8	33'70	2'492	9'03	
9	33'70	2'331	9'87	
10	33'18	2'422	10'85	
11	37'28	2'604	11'06	

(1) NB significa "no arde", determinado por la Norma ASTM D-1692-59 T. El número que va antes de NB es el número de muestras que no ardiéron; el número que sigue a NB es la extensión media de combustión, en centímetros, antes de autoextinguirse. Si este número es 1'0 o menos, la muestra es "no combustible".

(2) Propuesta SPI de Método de ensayo provisional para Ensayo de penetración de llama, Propuesta 2. En breves palabras, se cortan muestras de espuma de un tamaño prescrito, se colocan en un soporte Transiste con un dorso o refuerzo de papel de filtro muy rápido, y se someten a un contacto directo con una llama de propano de longitud especificada y que tiene una temperatura entre 1040 y 1070°C. El tiempo medio para que el papel de filtro arda se indica como medida de la resistencia a la llama de la espuma.

(3) Ensayo de penetración de llama, min. (x valor medio de 2 muestras)

(1)	(2)	(3)
6 NB 2'54		74: 00
4 SE 3'0		
10 NB 2'54		
NB	x 30: 00	
NB	x 24: 34	
NB	x 14: 56	
NB	x 50: 51	
NB	x 33: 07	
NB	x 22: 35	
NB	x 17: 36	
NB	x 11: 00	

(2) SE significa "autoextinguible", y el número que va delante es el número de muestras que fueron autoextinguibles; el número que sigue a SE es el grado medio de combustión en centímetros de las muestras autoextinguibles.

342749

342749 - 25 -

TABLA II

DATOS FISICOS DE LAS ESPUMAS

Ejemplo Nº	Densidad kg/m ³	Resistencia a la compresión kg/cm ²		Ensayo
		Dirección para- lela	Dirección perpen- dicular	
5	35'52	2'531	1'05	6 NB 2
				4 SE 3
	35'04	2'807	1'148	10 NB 2
	33'34	2'667	1'323	NB
10	32'00	2'289	1'393	NB
	32'17	2'527	9'45	NB
	33'70	2'492	9'03	NB
	33'70	2'331	9'87	NB
10	33'18	2'422	10'85	NB
15	37'28	2'604	11'06	NB

(1) NB significa "no arde", determinado por la Norma ASTM D-1692-59 T. El número que va antes de NB es el número de muestras que no ardieron; el número que sigue a NB es la extensión media de combustión, en centímetros, antes de autoextinguirse. Si este número es 1'0 o menos, la muestra es "no combustible".

(3) Propuesta SPI de Método de ensayo provisional para Ensayo de penetración de llama, Propuesta 2. En breves palabras, se cortan muestras de espuma de un tamaño prescrito, se colocan en un soporte Transiste con un dorso o refuerzo de papel de filtro muy rápido, y se someten a un contacto directo con una llama de propano de longitud especificada y que tiene una temperatura entre 1040 y 1070°C. El tiempo medio para que el papel de filtro arda se indica como medida de la resistencia a la llama de la espuma.

(2) SE
Lante e
el núme
centíme

342749



presión
1 perpen-
lar

(5)
Ensayo a la llama Ensayo de penetración de llama, min.
(x valor medio de 2 muestras)

	(1)	
6 NB	2'54	74: 00
	(2)	
4 SE	3'0	⊕
10 NB	2'54	⊕ 30: 00
NB		⊕ 24; 34
NB		⊕ 14: 56
NB		⊕ 50: 51
NB		⊕ 33: 07
NB		⊕ 22: 35
NB		⊕ 17: 36
NB		⊕ 116; 00

na ASTM D-
ero de mues
la exten-
e autoextin
es "no com

para Ensa
s palabras,
to, se co-
erzo de pa
sto directo
y que tiene
lio para
de la re-

(2) SE significa "autoextinguible", y el número que va de-
lante es el número de muestras que fueron autoextinguibles;
el número que sigue a SE es el grado medio de combustión en
centímetros de las muestras autoextinguibles.

342749



La presente solicitud que corresponde a la presenta
da en los Estados Unidos de América el 8 de Julio de 1966,
con el número 563.714, se acoge a los beneficios del artícu
lo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE, son los siguientes:

1.^a.- Un procedimiento para preparar un poliéter po-
lihidroxilado clorado, que comprende hacer reaccionar 4,4,4-
triclora-1,2-epoxibutano con un material de base de hidrato
de carbono, en presencia de un catalizador ácido, a una tem-
peratura de reacción entre aproximadamente 30^o y aproxima-
damente 200^oC.

2.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el 4,4,4-triclora-1,2-epoxibutano se proporciona en
forma de una mezcla del mismo con un epóxido desprovisto de
halógenos.

3.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el 4,4,4-triclora-1,2-epoxibutano comprende al menos
15 por ciento en peso de los reaccionantes empleados en la
preparación del poliéter polihidroxilado clorado.

4.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el material de base de hidrato de carbono está selec-
cionado del grupo que consta del producto de reacción de
almidón y un alcohol polivalente; el producto oxialcohila-
do de reacción del almidón y un alcohol polivalente; el pro



ducto de reacción del almidón y un ácido inorgánico; el pro
 ducto oxialcoholado de reacción del almidón y un ácido inor-
 gánico; el producto de reacción del almidón, un ácido inor-
 gánico y un alcohol polivalente; el producto oxialcoholado
 5 de reacción del almidón, un ácido inorgánico y un alcohol
 polivalente; el producto de reacción de sacarosa y agua; el
 producto oxialcoholado de reacción de sacarosa y agua; el
 producto de reacción de sacarosa y un alcohol polivalente,
 y el producto oxialcoholado de reacción de sacarosa y un al-
 10 ohol polivalente.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho alcohol polivalente es glicerina.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de base de hidrato de carbono es prepara-
 15 do haciendo reaccionar almidón con ácido fosfórico a una
 temperatura entre aproximadamente 30^o y aproximadamente 120^o
 C, en una proporción equivalente a entre aproximadamente
 1'5 y aproximadamente 3 moles de P₂O₅ equivalentes en dicho
 ácido fosfórico por unidad de peso de glucosa de almidón,
 20 siendo suficiente la cantidad de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibu-
 tano, con respecto a radicales hidroxilo, para proporcionar
 un poliéter polihidroxilado clorado con un número de hidro-
 xilo en el intervalo entre aproximadamente 30 y aproximada-
 mente 800.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de base de hidrato de carbono es un pro-
 ducto oxialcoholado de reacción del almidón y un alcohol po-
 25 livalente, proporcionado haciendo reaccionar almidón con un
 alcohol polivalente que contiene al menos dos grupos hidro-
 xilo, en presencia de un catalizador ácido, oxialcoholando
 30

342749



la mezcla de reacción resultante con un epóxido desprovisto de halógenos en presencia de un catalizador de la reacción para dar un producto oxialcoholado, añadiendo gradualmente almidón adicional, catalizador y epóxido a dicho producto oxialcoholado, hasta que la proporción de dicho almidón es suficiente para aumentar la relación molar de unidad de peso de glucosa total del almidón a reaccionante de alcohol polivalente hasta al menos 2:1 y las proporciones de epóxido desprovisto de halógeno y 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano conjuntamente son suficientes para producir un poliéter polihidroxiado clorado con un número de hidroxilo en el intervalo entre aproximadamente 30 y aproximadamente 800.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material base de hidrato de carbono es un producto oxialcoholado de reacción de sacarosa y agua, preparado haciendo reaccionar sacarosa con un epóxido desprovisto de halógenos, en presencia de un catalizador y agua, a una temperatura entre aproximadamente 25^a y aproximadamente 150^a C, siendo mayor de 3:1 la relación molar de epóxido total a sacarosa en el poliéter polihidroxiado clorado.

9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho epóxido desprovisto de halógenos es óxido de etileno.

10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de base de hidrato de carbono es el producto de reacción de sacarosa y un alcohol polivalente, preparado mezclando sacarosa con un alcohol polivalente que contiene al menos dos grupos hidroxilo, siendo la relación molar de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano a sacarosa mayor de



3:1.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho alcohol polivalente es glicerina.

5 12ª.- Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, que comprende hacer reaccionar (1) el poliéter polihidroxiado clorado según la reivindicación 1, (2) un isocianato orgánico en una proporción de al menos 0'7 grupos NCO por grupo hidroxilo presente, y (3) un agente espumante (4) en presencia de un catalizador de reacción.

10 13ª.- Un procedimiento para preparar un poliéster polihidroxiado clorado.

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

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

13 SEP. 1967

Madrid.

P.A.

Alberto de Ulla
Por Poder

342749