



346.296

346296

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MATERIALES DE
ESPUMA DE POLIURETANO", a favor de la firma Holandesa
SCHOLTEN RESEARCH N.V., residente en GRONINGEN (Holanda)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mejoras relativas a las espumas de poliuretano. El invento apunta más particularmente a los procedimientos para fabricar espumas de poliuretano mejoradas, a composiciones para usar en dichos procedimientos y a las espumas de poliuretano así obtenidas.

5.

Se conoce ya la fabricación de poliuretanos espumosos por acción recíproca de poliisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos que tiene a lo menos dos átomos de



346296

- hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con los grupos de isocianato, en presencia de agentes hinchantes (agentes generadores de gas), tales como líquidos orgánicos de punto de ebullición bajo o agua, y de catalizadores que suscitan la formación de uretano. Esta acción recíproca se desarrolla de ordinario en presencia de surfactantes, los cuales desempeñan un papel importante y la mayoría de las veces esencial en la obtención de espumas estables con estructura celular fina y uniforme. Estos agentes regulan, entre otros aspectos, el tamaño y la forma de las células de la espuma y por consiguiente se los designa también con frecuencia como agentes modificadores de las células. Productos que han adquirido gran popularidad como agentes modificadores de las células en la fabricación de poliuretanos espumosos son los surfactantes organosilícicos, tales como los polisiloxanos y, más particularmente, los copolímeros de bloque siloxano-oxialquilénicos.
5. formación de uretano. Esta acción recíproca se desarrolla de ordinario en presencia de surfactantes, los cuales desempeñan un papel importante y la mayoría de las veces esencial en la obtención de espumas estables con estructura celular fina y uniforme. Estos agentes regulan, entre otros aspectos,
10. el tamaño y la forma de las células de la espuma y por consiguiente se los designa también con frecuencia como agentes modificadores de las células. Productos que han adquirido gran popularidad como agentes modificadores de las células en la fabricación de poliuretanos espumosos son los surfactantes organosilícicos, tales como los polisiloxanos y, más particularmente, los copolímeros de bloque siloxano-oxialquilénicos.
15. particularmente, los copolímeros de bloque siloxano-oxialquilénicos.

- Ahora hemos descubierto que pueden obtenerse productos espumosos de poliuretano celular, dotados de características físicas muy deseables, usando como agente modificador de las células un agente emulgente que comprende un compuesto orgánico de peso molecular elevado, soluble o dispersable en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, que produce emulsiones estables térmicamente del tipo de agua-en-aceite y tiene propiedades emulgentes tales que, al someter 20 cc de una solución al 0,5% de dicho agente emulgente en aceite mineral a la prueba de "emulsión con vapor", que más adelante se describe, el tiempo para separar
20. rísticas físicas muy deseables, usando como agente modificador de las células un agente emulgente que comprende un compuesto orgánico de peso molecular elevado, soluble o dispersable en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, que produce emulsiones estables térmicamente del tipo de agua-en-aceite y tiene propiedades emulgentes tales que,
25. al someter 20 cc de una solución al 0,5% de dicho agente emulgente en aceite mineral a la prueba de "emulsión con vapor", que más adelante se describe, el tiempo para separar



346296

5 cc de una de las fases de la emulsión, a temperatura de 93 a 95°C, es de 20 minutos a lo menos.

- Así pues, conforme al invento, se establece un procedimiento mejorado para la fabricación de espumas de poliuretano por la acción recíproca de un poliisocianato orgánico, a lo menos, con un compuesto orgánico, a lo menos, que tenga dos o más átomos de hidrógeno reactivos capaces de reacción con los grupos de isocianato, un catalizador, a lo menos para la reacción y un agente hinchante, a lo menos, en presencia de uno o más agentes modificadores de las células; este procedimiento se caracteriza en que uno, a lo menos, de los agentes modificadores de las células es un agente emulgente soluble o dispersable en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, que produce emulsiones estables térmicamente del tipo de agua-en-aceite y que tiene propiedades emulgentes tales que, al someter 20 cc de una solución al 0,5% del agente emulgente en un aceite mineral de 1 a 5^o de viscosidad Engler a 20°C a la prueba de "emulsión con vapor", que más adelante se describe, el tiempo para separar 5 cc de una de las fases de la emulsión, a temperatura de 93 a 95°C, es de 20 minutos a lo menos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los agentes emulgentes de peso molecular elevado útiles como modificadores de las células en la fabricación de espumas de poliuretano según este invento son por lo general compuestos orgánicos que contienen en sus moléculas grupos de éster o de éter, radicales de componentes oleofílicos que contienen a lo menos 8 átomos de carbono y a lo menos un
- 25.

346296



- radical de un alcohol polihídrico y/o un ácido polibásico; estos compuestos orgánicos tienen un peso molecular medio en la escala de 1000 a 10,000, un índice de hidroxilos en la gama de 15 a 150 y un índice de acidez en la gama de 0 a 50
5. y contienen por molécula a lo menos 2 agrupaciones oleofílicas con 21 o más átomos de carbono, o 3 agrupaciones oleofílicas con 17 o más átomos de carbono, o 4 agrupaciones oleofílicas con 14 o más átomos de carbono, o 5 agrupaciones oleofílicas con 12 o más átomos de carbono, o 8 agrupaciones oleofílicas con 8 o más átomos de carbono.
- 10.

- Dichos compuestos orgánicos pueden obtenerse por reacciones de policondensación, polimerización o poliadición, ya sea solos o en combinación, de compuestos capaces de introducir en los productos de la reacción los radicales de los
15. componentes que se han indicado antes.

- Entre los compuestos capaces de introducir los radicales de un componente oleofílico que contenga a lo menos 8 átomos de carbono, aptos como materiales de partida para la fabricación de los agentes modificadores de las células a que se refiere este invento, se hallan los ácidos grasos superiores tales como los que se presentan en los aceites y las grasas naturales, los ácidos grasos hidroxílicos superiores y sus ésteres internos, los ácidos grasos poliinsaturados y polimerizados tales como, por ejemplo, el ácido
20. dilinoleico, los ácidos de resina, los ácidos alifáticos superiores sintéticos, los ésteres completos o parciales de un ácido graso superior y un alcohol polihídrico, tales como, por ejemplo, los mono-, di- y tri-glicéridos o sus mezclas,
- 25.

346296



- Los aceites y las grasas naturales del tipo no secante, semisecante y secante, los alcoholes grasos superiores derivados de ácidos grasos, como el alcohol laurílico, el alcohol oleílico, el alcohol elaidílico, el alcohol estearílico y el alcohol ricinoleílico, el alcohol abietílico, los oxoalcoholes y los epoxialcanos que contienen a lo menos 8 átomos de carbono, tales como el epoxioctadecano. Entre los compuestos capaces de introducir los radicales de un alcohol polihídrico o un ácido polibásico se hallan los alcoholes polihídricos
5. tales como el glicerol, el sorbitol, el manitol, el sorbitan, el glicol, el eritritol, el 2:3-butandiol, los poligliceroles, los poliglicoles y el glicidol; compuestos polimetilólicos tales como, por ejemplo, la dimetilolurea y la trimetilolmelamina; poliepóxidos, por ejemplo el dióxido de butadieno,
10. el éter diglicidílico, el dióxido de vinilciclohexeno, los poliéteres glicidílicos de alcoholes polihídricos y los poliéteres glicidílicos de fenoles polihídricos, las polihalohidrininas, por ejemplo la gliceroldiclorohidrina, y las epihalohidrininas, por ejemplo la epiclorohidrina; los
15. ácidos carboxílicos polibásicos, tales como los ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y sus anhídridos, por ejemplo el ácido maléico, el anhídrido maléico, el ácido fumárico, el ácido sebácico y el ácido málico; y los poliisocianatos orgánicos de anhídrido ftálico, tales como los
20. diisocianatos aromáticos y alifáticos, por ejemplo el diisocianato de tolueno y el oxicloruro de fósforo.
- 25.

La naturaleza y las proporciones relativas de los materiales de partida, así como las condiciones de reacción,

346296



- se eligen de modo que el producto resultantes de la reacción sea soluble o dispersable en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, y resulte capaz de producir, por la prueba de la "emulsión don vapor" que más adelante se describe, una emulsión de 20 cc de agua en 20 cc de una solución de 0,5% de concentración del producto reaccional en aceite mineral, emulsión de la que en dicha prueba no se separen a 93-95°C más de 5 cc de una de las fases en 20 minutos. Para determinar si la naturaleza y las proporciones relativas de los materiales de partida, así como las condiciones de la reacción, se han elegido correctamente de acuerdo con este invento, se realizan ensayos con pequeñas porciones de prueba de la masa reaccional, los cuales indican al mismo tiempo el desarrollo de la capacidad emulgente de dicha masa reaccional así como su valor óptimo. La capacidad emulgente del producto de la reacción se averigua por medio de la prueba llamada "de emulsión con vapor", que se describe detalladamente con la clasificación D 157-36 en las normas A.S.T.M. (1946), parte III-A, pág. 174. Esta prueba permite averiguar el tiempo que necesita cierta cantidad de aceite o de agua para ser separada de una emulsión de agua-en-aceite. Se efectua así:

- 20 cc del aceite en examen se depositan en un tubo de vidrio de 20 centímetros de profundidad, alrededor de 2,3 centímetros de diámetro y 0,8 a 1,4 milímetros de espesor de pared, que está graduado en centímetros cúbicos desde 0 hasta 50 cc o desde 10 hasta 50 cc. El tubo de ensayo que contiene el aceite, el cual se halla inicialmente a la temperatura del ambiente, se mantiene al principio de la



346296

- prueba en un baño de agua a temperatura del orden de 19 a 26°C. Se introduce entonces vapor en el aceite del tubo con tal progresión que la temperatura del aceite se mantenga de 88 a 91°C y se prosigue el paso de vapor hasta que el volumen total de líquido en el tubo (aceite y agua condensada) ascienda a 40 ± 3 cc. La vaporización debe durar de 4 a 6.1/2 minutos y se interrumpe tan pronto como se llega al volumen de líquido indicado antes. Tan pronto como se termina la operación vaporizadora, se transfiere el tubo a un baño de agua mantenido a 93-95°C, se examina a intervalos de tiempo regulares el contenido del tubo y se registra hasta el ce más próximo el volumen de la capa de aceite y de la capa de agua separadas.

15. En este invento, el aceite sometido a la prueba de "emulsión con vapor" consta de una solución de 0,50% de concentración, en peso, del producto de la reacción en ácido mineral de 1 a 5º de viscosidad Engler a 20°C. El aceite mineral que se usa de preferencia es un aceite de 3 a 4º de viscosidad Engler a 20°C y que contiene gran porcentaje de hidrocarburos aromáticos. Un aceite apropiado de esta clase es el producto que se expende con el nombre comercial "Shell carnea 15" (viscosidad, 3,8º Engler). Otro aceite que puede usarse para este fin es el aceite conocido con el nombre comercial "Shell Risella 17" (viscosidad, 4,3º Engler).

- 20.
25. El producto de la reacción tiene las propiedades emulgentes requeridas si el tiempo para separar 5 cc de una de las fases de la emulsión, a temperatura de 93 a 95°C, es de 20 minutos a lo menos. Según una modalidad preferida de



346296

este invento, se usan productos de reacción, solubles o dispersables en aceite mineral pero esencialmente insolubles en agua, que en la prueba de emulsión con vapor den emulsiones de estabilidad apreciablemente mayor, para las cuales el

5. tiempo para separar 5 cc de una de las fases de la emulsión es de una hora a lo menos. Se ha descubierto que tales productos de reacción son agentes muy activos de modificación de las células, que producen espumas de poliuretano extremadamente finas, uniformes y estables, caracterizadas por una estructura celular esencialmente esférica.
- 10.

Los compuestos orgánicos de peso molecular elevado útiles como agentes modificadores de las células para los fines de este invento pueden producirse por varios procedimientos conocidos. Según un método, dichos compuestos se producen calentando conjuntamente una mezcla de compuestos capaz de reaccionar para formar un producto de reacción que contenga los radicales de un alcohol polihídrico, de un ácido graso superior y de un ácido polibásico y eligiendo la naturaleza y las proporciones relativas de los compuestos, así como las condiciones del calentamiento, de modo que el producto obtenido de la reacción de esterificación tenga las propiedades emulgentes que se han definido antes. Agentes emulgentes de este tipo están descritos y reivindicados en la patente inglesa nº 647,133 y pueden fabricarse según los procedimientos que en ella se revelan.

15.

20.

25.

Según estos procedimientos, los materiales de partida preferidos son los triglicéricos tales como se presentan en los aceites y las grasas naturales, y los ácidos



346296

- carboxílicos polibásico o sus anhídridos, por ejemplo el ácido maléico, el anhídrido maléico, el ácido fumárico, el anhídrido succínico, el ácido adípico o el ácido sebácico. Se calienta una mezcla de dichos ingredientes, por lo general a temperatura entre 200 y 250°C, por tal tiempo que el producto obtenido de la reacción de esterificación adquiera las propiedades emulgentes que se han definido antes. Como se indica en la patente inglesa nº 647,133, las propiedades emulgentes del producto de la reacción de esterificación pueden mejorarse considerablemente si, después de cierto tiempo de desarrollarse el calentamiento del ácido orgánico polibásico, o de su anhídrido, con el triglicérido, se añade un alcohol polihídrico (por ejemplo, glicerol) y se prosigue luego el calentamiento. En lugar de un triglicérido, puede usarse un éster glicerólico parcial de un ácido graso superior o de una mezcla de ácidos grasos superiores, por ejemplo un monoglicérido derivado de aceites y grasas naturales; y en lugar de un ácido carboxílico polibásico, o de su anhídrido, pueden usarse otros ácidos polibásicos o compuestos capaces de introducir en el producto de la reacción de esterificación los radicales de tales ácidos polibásico, por ejemplo oxiclóruo de fósforo o poliisocianatos alifáticos y aromáticos como el diisocianato de tolueno. Si se emplea como triglicérido un aceite secante del tipo del aceite de linaza y como ácido carboxílico polibásico un ácido etilen-alfa-beta-dicarboxílico o un anhídrido respectivo, la reacción entre el triglicérido y el ácido carboxílico dibásico o su anhídrido puede efectuarse también, si se desea, en presencia.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



346296

de una substancia formadora de radicales orgánicos, como por ejemplo el peróxido de benzoilo.

Los productos de esterificación útiles en este invento como agentes modificadores de las células pueden

5. producirse también partiendo de ciertos alcoholes polihídricos que contienen a lo menos tres grupos hidroxílicos, preferentemente de estructura no lineal, y esterificando dichos alcoholes polihídricos con un ácido graso superior o una substancia capaz de introducir los radicales de un ácido graso superior.
10. Alcoholes polihídricos de esta clase, aptos como materiales de partida, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante policondensación de glicerol.

Los productos de reacción de esterificación preparados de la manera que se ha descrito antes pueden contener todavía cierto número de grupos ácidos libres, correspondiendo a un índice de acidez en la escala de 0 a 50. Si por motivos prácticos los grupos de ácido libre resultasen indeseables, se los puede neutralizar totalmente o en parte con substancias que tengan reacción alcalina, como la dietanolamina.

20. Según otro procedimiento, los compuestos orgánicos de peso molecular elevado, solubles o dispersables en aceite mineral pero esencialmente insolubles en agua, útiles para ser empleados como agentes modificadores de las células según este invento, se producen calentando conjuntamente: (a) un
25. componente elegido en el grupo constituido por los poliepóxidos, las polihalohidrinas y las epihalohidrinas; y (b) un componente oleofílico que tenga a lo menos 8 átomos de carbono

346296



- y elegido en el grupo constituido por los alcoholes alifáticos, los alcoholes alicíclicos, los epóxidos alifáticos y los epóxidos alicíclicos, eligiendo la naturaleza y las cantidades relativas de dichos componentes (a) y (b), así como las condiciones del calentamiento, de modo que el producto obtenido de la reacción de eterificación sea soluble o dispersable en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, y haya adquirido las capacidades emulgentes que se requieren y que se han definido para los agentes de modificación celular
5. que han de usarse según este invento. Agentes emulgentes de este tipo pueden prepararse por los procedimientos descritos y reivindicados en la patente holandesa nº 95,744 y la correspondiente patente inglesa nº 887,442. Según estos procedimientos, se logran resultados óptimos cuando se usa como material de partida un compuesto oleofílico, es decir, un alcohol o epóxido, con 12 o más átomos de carbono. A causa de que los agentes de modificación celular de este tipo contienen únicamente enlaces etéreos, son extremadamente resistentes a la hidrólisis, aún en condiciones alcalinas y con temperaturas elevadas. Para muchas aplicaciones, la estabilidad hidrolítica de estos agentes modificadores de las células resulta una propiedad muy útil e importante.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Los agentes emulgentes útiles en este invento como modificadores de las células para la fabricación de poliuretanos espumosos pueden producirse también por otro procedimiento todavía, el cual implica calentamiento y polimerización prolongados, con oxidación previa o simultánea o sin ella, de ácidos grasos que contienen ácido linoléico o linolénico,

346296



- por ejemplo aceite de linaza, aceite de semilla de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de sésamo y aceite de cacahuete. El calentamiento del aceite graso, que de ordinario se efectúa a temperatura de unos 250°C, debe proseguirse
5. hasta que el producto de la reacción de polimerización y/o oxidación sea todavía soluble en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua y haya adquirido propiedades emulgentes que satisfagan la prueba de "emulsión con vapor" que se ha descrito antes. Este tipo de agentes emulgentes
10. pueden producirse, entre otros procedimientos, de acuerdo con los que se describen y reivindican en la patente inglesa nº 187,298.

- Los compuestos orgánicos que han de usarse de acuerdo con este invento como agentes modificadores de las
15. células tienen de preferencia un peso molecular medio del orden de 1000 a 10,000 y un índice de hidroxilos del orden de 15 a 150 y se caracterizan por estructura ramificada o ligeramente reticulada, en la que las propiedades oleofílicas-hidrofílicas y el grado de ramificación o reticulación,
20. respectivamente, están ajustados de modo que dichos compuestos orgánicos tengan las características físicas deseadas, es decir, sean solubles o dispersables en aceite mineral pero esencialmente insolubles en agua y satisfagan la prueba de "emulsión con vapor" que se ha definido antes.

25. Los agentes modificadores de las células pueden contener todavía átomos de hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con los grupos de isocianato, por ejemplo en forma de grupos hidroxílicos o carboxílicos libres. Si es deseable



346296

- o necesario para obtener los resultados óptimos en ciertas aplicaciones, por ejemplo en la fabricación de espumas flexibles, estos grupos hidroxílicos o ácidos libres u otros grupos portadores de hidrógeno activo pueden, si están presentes, ser bloqueados por medio de radicales alquílicos o arílicos que no contengan átomos de hidrógeno activo, por ejemplo mediante eterificación o esterificación. Sin embargo, debe tenerse cuidado en estos casos de mantener el ajuste correcto de las propiedades oleofílicas e hidrofílicas de los agentes modificadores de las células. Como se ha dicho antes, el tratamiento ulterior da normalmente por resultado un descenso de las propiedades hidrofílicas, y este descenso debe corregirse, lo cual puede efectuarse reforzando previamente las características hidrofílicas del compuesto orgánico de peso molecular elevado, por ejemplo mediante la introducción de cadenas polioxiálquilénicas.
- 5.
- 10.
- 15.

- En muchos casos, los productos obtenidos según cualquiera de los métodos que aquí se han descrito pueden usarse sin purificarlos previamente; no obstante, en algunos casos puede ser deseable o necesario someter dichos productos a un tratamiento purificador.
- 20.

- Los agentes modificadores de las células usados conforme a este invento tienen propiedades muy valiosas y presentan importantes e inesperadas ventajas en la fabricación de espumas de poliuretano. Este invento, en sus aspectos más amplios, contempla el uso de estos agentes modificadores de las células en toda clase de sistemas poliuretánicos,
- 25.



346296

- tales como la fabricación de espumas de poliuretano rígidas, semirrígidas, semiflexibles y flexibles del tipo de poliéter o poliéster, ya sea hinchadas con halohidrocarburo, ya sea hinchadas con agua, ya sea con halohidrocarburo y agua. Los
5. nuevos agentes modificadores de las células se usan de preferencia en la fabricación de espumas de poliuretano rígidas y más particularmente en la fabricación de espumas de poliuretano rígidas del tipo de poliéter. El invento abarca además el uso de los agentes propuestos para la modificación de las
10. células en métodos para preparar materiales de poliuretano espumoso conocidos como técnicas de un solo disparo, casi prepolímero o prepolímero, utilizando procedimientos de slabstock, moldeo (vertimiento in situ), espumación o rociado, todos los cuales son bien conocidos en la especialidad. Sin
15. embargo, en la fabricación de espumas de poliuretano semirrígidas, semiflexibles y flexibles se recomienda usar los agentes de este invento modificadores de las células en combinación con surfactantes que favorezcan la reacción de
20. apertura de células, tales como tipos especiales de surfactantes organosilícicos, aceite de parafina, dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo.

- Los agentes modificadores de las células utilizados conforme a este invento causan una producción consistente de espuma uniforme de células finas, en condiciones ampliamente
25. variadas de tiempo de cremación, altura de la espuma, etc. En las formulaciones para espumas rígidas, dan espumas con gran porcentaje de células cerradas, factores K bajos, buena estabilidad dimensional y contracción mínima. Una de las



346296

- ventajas más características e inesperadas de dichos agentes modificadores de las células es que producen células dotadas de una forma más esférica que la de las células de las espumas de uretano conocidas hasta ahora, de manera que las propiedades de la espuma resultan más aproximadamente iguales tanto en sentido vertical como horizontal. Esto se confirma al medir la resistencia a la compresión y la permeabilidad al vapor de agua paralela y perpendicularmente a la alzada de la espuma: la relación de estos valores es más baja que la que se obtiene con el mejor modificador de células conocido antes. Además, la uniformidad obtenida en espumas de losa de gran alzada es mejor que con surfactantes organosilícicos y la densidad y la resistencia a la compresión de la cima del bollo y el fondo del bollo son más iguales cuando se usan los agentes de modificación celular conformes a este invento. Estas propiedades favorables de los agentes modificadores de las células en cuestión son extremadamente importantes para las espumas vertidas in situ y las espumas de losa de baja densidad, tales como las que se emplean en los paneles sandwich y muchas otras aplicaciones. Además, los nuevos modificadores celulares resultan más económicos que los actuales surfactantes organosilícicos.

- Las cantidades de compuesto orgánico de peso molecular elevado utilizado como agente de modificación celular en las formulaciones para fabricar espumas de poliuretano varían generalmente de 0,1% a 5%, calculado respecto al peso total de la formulación de espuma. De preferencia, el porcentaje de agente modificador celular presente en las formula-

346296



ciones de espuma varia de 0,5 a 1,5%.

5. Los agentes de modificación celular conformes a este invento pueden usarse solos o en combinación con agentes de modificación celular conocidos, apropiados para formar productos de reacción de poliuretano espumoso estables, por ejemplo polisiloxanos y copolímeros de bloque siloxano-oxialquilénicos.

10. Los otros materiales de partida para emplear en el procedimiento de este invento, o sea los poliisocianatos orgánicos, los compuestos orgánicos provistos a lo menos de dos átomos de hidrógeno reactivo capaces de reaccionar con los grupos de isocianato, los agentes generadores de gas y los catalizadores, pueden ser los que más plenamente se describen en la práctica anterior como aptos para la fabricación de poliuretano celular.
- 15.

El poliisocianato orgánico puede ser, por ejemplo, un diisocianato alifático o aromático, como el diisocianato de tolueno, el diisocianato de difenilmetano y el polifenil-isocianato de polimetileno.

20. Los compuestos orgánicos polifuncionales que contienen hidrógeno activo pueden ser, por ejemplo, polioles polietéreos, polioles poliestéricos, polioles poliamínicos, polioles de amida de poliéster o polioles de ácido policarboxílico. Polioles apropiados para la fabricación de espumas rígidas resultan ser los que son a lo menos trifuncionales y tienen un índice de hidroxilos de 400 a lo menos; mientras que para la fabricación de espumas semi-rígidas, semiflexibles
- 25.



346296

o flexibles se prefieren los polioles que son a lo sumo trifuncionales y tienen un índice de hidroxilos inferior a 400.

El agente generador de gas puede ser el agua o un hidrocarburo halogenado volátil, usados por separado o en combinación.

5.

Los catalizadores idóneos incluyen las aminas terciarias, tales como la trietilendiamina y la tetraetil-1:3-butandiamina, y los compuestos organometálicos, tales como los compuestos organoestánnicos, los compuestos orgánicos de plomo y los compuestos orgánicos de bismuto. Las mezclas de catalizadores suelen resultar particularmente ventajosas.

10.

Otros coadyuvantes incluyen los agentes espesantes (por ejemplo, etilcelulosa), los pigmentos, las materias colorantes, los agentes incombustibilizantes (por ejemplo, el fosfato de tri-(beta-cloroetilo) o los compuestos de antimonio, o sus mezclas) y los antioxidantes (como el tercibutilcatecol).

15.

El invento abarca también composiciones de espuma que comprenden a lo menos un poliisocianato orgánico, a lo menos un compuesto orgánico provisto de dos o más átomos de hidrógeno reactivo capaces de reaccionar con los grupos de isocianato, a lo menos un catalizador para la reacción y a lo menos un agente hinchante y que se caracterizan por contener a lo menos un agente de modificación celular constituido, del todo o en parte, por un agente emulgente de peso molecular elevado tal como se ha descrito antes.

20.

25.



346296

5. Dichas composiciones son inestables, y por consiguiente impropias por lo general para ponerlas en el mercado como tales. Composiciones estables capaces de ser convertidas en espumas de poliuretano pueden obtenerse mezclando el compuesto orgánico, el catalizador, el agente hinchante y el agente modificador de las células. Para producir la espuma, se mezcla esta composición con el poliisocianato.

10. Otras composiciones útiles pueden obtenerse mezclando el compuesto orgánico con el agente modificador de las células. Esta composición puede ser convertida en una espuma de poliuretano por adición del poliisocianato, el catalizador y el agente hinchante.

15. El invento abarca las composiciones mencionadas antes y también los productos finales obtenidos por cualquiera de los procedimientos que se han descrito en el texto precedente.

20. Las ventajas y la utilidad de este invento se verán todavía mejor en los ejemplos que siguen. En estos ejemplos se expone la fabricación de varios agentes emulgentes de peso molecular elevado y su uso como modificadores de las células en la producción de una multitud de poliuretanos espumosos.

25. Los índices de hidroxilo y de acidez indicados en los ejemplos se obtuvieron por los métodos descritos por Brauer y Horowitz en "Analytical Chemistry of Polymers", vol. XII, parte III, pág. 82-86 (Interscience Publishers).

El peso molecular medio de los agentes emulgentes



346296

se determinó por medio de un osmómetro de presión de vapor Mechrolab, utilizando como disolvente el tetracloruro de carbono.

5. La capacidad de emulsión de los productos de reacción de peso molecular elevado para usar como agentes modificadores de las células conforme a este invento, se examinó con soluciones al 0,5% en peso en aceite mineral, de una viscosidad de 1 a 5 grados Engler a 20°C. Como se ha señalado antes, la prueba llamada "de la emulsión con vapor" se realizó de acuerdo con la norma A.S.T.M. Nº D.157-36.

10. La densidad de la espuma se determinó pesando muestras cúbicas de 10 cm x 10 cm x 10 cm y expresando la densidad en gramos/litro. La resistencia a la compresión se determinó por el procedimiento descrito en la norma A.S.T.M. Nº D 1621-64. Se utilizó una máquina comprobadora Instron con equipo para ensayos de compresión, y la resistencia a la compresión se expresó en kg/cm^2 por 10% de deflexión.

15. El contenido de células abiertas se midió por un método de ensayo que han descrito Doherty, Hurd y Lester en "Chemistry and Industry", 1962, pág. 1340.

20. El invento se ilustra a continuación, pero sin que ello implique limitarlo, con los ejemplos que siguen, en los cuales las partes y los porcentajes se entienden en peso.

25.

EJEMPLO 1

Se calentó a 230°C en atmósfera de CO_2 una mezcla

346296



de 700 partes de monoglicérico de aceite de palma técnico y 70 partes de ácido adípico, durante 40 minutos.

Luego se añadieron 126 partes de ácido fumárico y se prosiguió el calentamiento a 220°C durante 50 minutos.

5. Cuando una varilla de vidrio fue sumergida en una muestra y retirada de ella la masa reaccional mostró signos de que se estiraba en hilos. Se enfrió toda la mezcla hasta 160°C y se calentó a esta temperatura durante 40 minutos más. El producto de reacción de esterificación resultante, muy viscoso, es soluble en aceite mineral, pero insoluble en agua, y tiene un peso molecular medio de 1988, un índice de hidroxilos de 78 y un índice de acidez de 28. Contiene por molécula más de 5 agrupaciones de ácido palmítico y/o de ácido oléico. Cuando 20 cc de una solución al 0,5% del producto de la reacción en aceite mineral de 3,8 grados Engler de viscosidad a 20°C (Shell Carnea 15) se somete a la prueba de "emulsión con vapor", solo se separan 0,25 cc de aceite y 0 cc de agua al cabo de 60 minutos a 93-95°C.

20. El producto de la reacción de esterificación que se obtiene de este modo se emplea como agente modificador de las células en la formulación siguiente, para producir una espuma rígida de poliuretano por el método de un solo disparo:

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Poliol a base de almidón ¹⁾	500,0
25. Agente modificador celular	10,0
Tetrametilbutan-diamina	3,4
Dilauretano de dibutil-estaño	0,5
Triclorofluorometano	180,0
4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	594,0



346296

- 1) Un aducto de óxido de propileno derivado del almidón, que tiene un índice de hidroxilos de 476 y se expende con el nombre de Fox-o-Pol S480 por la W.A. Scholten's Chemische Fabrieken N.V.
5. 2) Desmodur 44V de la Farbenfabriken Bayer A.G.; peso equivalente, 133.

10. Se agitan con energía los componentes juntos durante 20 segundos y se vierte la mezcla en un molde abierto. La mezcla reaccional se dilata y se endurece, formando una espuma rígida de poliuretano con poros finos y regulares y más del 90% de células cerradas. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada son de 43 y 115 segundos, respectivamente. La altura de la espuma es de 68 cm. Se recortan las capas inferior, superior y laterales y del núcleo que queda se

15. cortan como muestras cinco cubos consecutivos de 10 cm de arista. De estas muestras se miden la densidad y las resistencias de compresión paralelamente a la alzada:

	<u>Densidad en g/litro</u>	<u>Resistencia a la compresión en kg/cm²</u>	
20.	Muestra superior	31.7	1.50
		32.9	1.95
		33.0	1.85
		33.9	2.70
25.	Muestra inferior	34.7	2.95

Para comparar estos resultados con los del mejor agente de modificación celular de la práctica anterior (un



346296

copolímero de bloque organosilícico, designado como L 5320 por su fabricante, la Unión Carbide Corporation), se preparó otra espuma utilizando una formulación idéntica:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
5.	Fox-o-Pol S480	500,0
	Silicona L 5320	10,0
	Tetrametilbutan-diamina	2,0
	Dilaurato dedibutil-estaño	0,5
	Triclorofluorometano	175,0
10.	Desmodur 44 V	594,0

La espuma resultante tuvo un tiempo de cremación y un tiempo de alzada de 43 y 120 segundos, respectivamente. La altura de la espuma fue de 67 cm. Cuando se tomaron muestras cúbicas semejantes del núcleo, manifestaron las densidades y resistencias de compresión paralelas a la alzada que siguen:

	<u>Densidad en g/litro</u>	<u>Resistencia a la compresión en kg/cm²</u>
20.	Muestra superior	0.90
		2.00
		2.35
		3.95
25.	Muestra inferior	4.10

Estas cifras muestran que el nuevo agente de modificación celular presenta en sentido vertical menos variación



346296

de densidad y de resistencia a la compresión, y por lo tanto produce una espuma más homogénea que el mejor copolímero de bloque a base de silicona de la práctica anterior.

EJEMPLO 2

5. Se hace poliglicerol calentando 2000 partes de glicerol al 98% y 40 partes de acetato sódico bajo presión reducida de 5 a 6 cm de Hg, durante 14 horas, mientras se aumenta la temperatura de 180° a 250°C. La pérdida de destilado en este período es de 516 partes en peso. En atmósfera de CO₂, se calientan a temperatura de 230°C, durante 2 horas, 700 partes del poliglicerol, 5 partes de estearato de magnesio y 1025 partes de ácido oléico. El producto de la reacción de esterificación, poco viscoso, es soluble en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, y tiene un peso molecular medio de 1243, un índice de hidroxilos de 99 y un índice de acidez de 42. Dicho producto de reacción contiene más de tres grupos de ácido oléico por molécula y es capaz de producir emulsiones termoestables del tipo de agua-en-aceite. Cuando se someten 20 cc de una solución al 0,5% del producto de la reacción en aceite mineral de viscosidad 3,8° Engler a 20°C (Shell Carnea 15) a la prueba de "emulsión con vapor", solo se separan de la emulsión, en 60 minutos a 93-95°C, 0,25 cc de aceite y 0^{cc}/_{de} de agua.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El producto resultante de la reacción de esterificación se usa como agente modificador de las células en la formulación siguiente para espuma rígida de poliuretano:



346296

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Gliceropoliol ¹⁾	266,0
	Agente modificador de las células	5,0
	Tetrametilbutan-diamina	1,8
5.	Dilaurato de dibutil-estaño	0,6
	Triclorofluorometano	80,0
	4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	280,0

1) Pluracol G.P. 430, expendido por la Wyandotte Chemicals Corporation; índice de hidroxilos, 420

2) Desmodur 44 V.

15. La composición, enérgicamente mezclada, se vierte en un molde abierto para formar una espuma rígida de gran alzada. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada son respectivamente de 30 y 100 segundos.

20. Se obtiene una espuma uniforme con más de 90% de células esféricas cerradas. Se toman muestras de la parte inferior y la parte superior del bollo y se determinan la densidad y la resistencia a la compresión:

	<u>Densidad</u>	<u>Resistencia a la compresión, paralela a la alzada</u>
	Muestra superior 36,4 g/l	2,45 kg/cm ²
25.	Muestra inferior 36,5 g/l	2,40 kg/cm ²

Por estas cifras se ve que la uniformidad de densidad y la uniformidad de resistencia de la espuma son excelen-



346296

tes.

E J E M P L O 3

Se calientan a 220°C durante 40 minutos, en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 900 partes de monoglicérido de aceite de palma técnico y 90 partes de ácido adípico. Después de enfriar la mezcla reaccional hasta 180°C, se añaden 162 partes de ácido fumárico y se prosigue el calentamiento durante 195 minutos a 215-220°C. El producto de reacción así obtenido, muy viscoso, tiene mucha solubilidad en aceite mineral, pero es completamente insoluble en agua y presenta un peso molecular medio de 3759, un índice de hidroxilos de 125 y un índice de acidez de 30. Cuando se someten a la "prueba de emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% de dicho producto de reacción en aceite mineral de viscosidad 3,8º Engler a 20°C (Shell Carnea 15), no se separa nada de aceite ni de agua al cabo de 20 minutos a 93-95°C y solo se separan 0,25 cc de aceite y 0 cc de agua al cabo de 60 minutos a 93-95°C.

El producto de reacción que se ha descrito antes se compara, como agente modificador de las células, con el copolímero de bloque organosilícico L 5320 en la siguiente formulación de un solo disparo para espuma rígida:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
25.	Poliol aromático 1)	275,5
	Agente modificador de las células	5,0



346296

Tetrametilbutan-diamina	2,1
Dilaurato de dibutil-estaño	0,25
Triclorofluorometano	85,0
Polifenil-isocianato de polimetileno ²⁾	280,0

5. 1) Niox T 221, expendido por la Union Carbide Corporation; índice de hidroxilos, 400.
2) PAPI, expendido por la Garwin Company; equivalencia de isocianato, 133,5.

10. Se mezclan enérgicamente los componentes y se vierte la mezcla en un molde abierto, donde se dilata formando una espuma rígida de poliuretano. Cuando se usa como agente modificador de las células el producto viscoso del Ejemplo 3, el tiempo de cremación es de 42 segundos y el tiempo de
15. alzada de 190 segundos. Se obtiene una espuma regular, constituida por células cerradas y finas, con una densidad de núcleo de 33,5 g/litro.

20. La resistencia a la compresión paralelamente y perpendicularmente a la alzada es de 2,25 y 1,50 kg/cm², respectivamente.

25. En el caso de usarse L 5320 como agente modificador de las células, el tiempo de cremación y el tiempo de alzada son de 37 y 128 segundos, respectivamente. Las células son finas y la espuma es regular, con una densidad de núcleo de 34,0 g/litro. La resistencia a la compresión en sentido paralelo y en sentido perpendicular a la alzada de la espuma es de 3,50 y 1,35 kg/cm², respectivamente. De estas cifras



346296

- puede concluirse que el agente de modificación celular del Ejemplo 3 forma una espuma con células más esféricas que el surfactante de silicona, ya que la resistencia a la compresión, en sentido paralelo y en sentido perpendicular a la
5. alzada de la espuma, es más igual para el producto de este invento. Esto se confirma con las cifras de permeabilidad al vapor de agua, ensayada sobre discos verticales y horizontales de 5 cm de diámetro y 1,5 cm de altura. Con el modificador celular del Ejemplo 3, la permeabilidad al vapor de
10. agua, al cabo de 240 horas, en sentido paralelo y en sentido perpendicular a la alzada de la espuma, es de 391 mg y de 329 mg, con la relación de 1,2. Con el modificador celular de silicona, estas cifras son 410 mg y 191 mg, con la relación 2,1. De ello puede concluirse que el nuevo agente de
15. modificación celular produce células de ortotropía inferior a las producidas por el surfactante de silicona.

E J E M P L O 4

20. Este ejemplo demuestra el uso del agente de modificación celular que se ha descrito en el Ejemplo 3 en una composición de espuma de poliuretano retardadora de la combustión. Se usó la formulación siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
25.	Poliol con contenido de fósforo ¹⁾	260,5
	Agente de modificación celular	5,0
	Tetrametilbutan-diamina	3,75

346296



Dilaurato de dibutil-estaño	0,25
Triclorofluorometano	82,5
Polifenil-isocianato de polimetileno ²⁾	280,0

5. 1) Fox-o-Pol P440, un poliol con contenido de fósforo que se deriva del almidón; índice de hidroxilos, 431; contenido de fósforo, 3,3%; lo expende la W.A. Scholten's Chemische Fabrieken N.V.

2) PAPI

10. Esta formulación produce una espuma rígida que tiene propiedades retardadoras de la combustión. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada son de 50 a 190 segundos, respectivamente. La espuma tiene una estructura celular muy fina. La densidad del núcleo es de 34,9 g/litro, y la contracción lineal es de 0,5%. La relación de la permeabilidad
15. al vapor de agua en sentido paralelo y perpendicular respecto a la alzada de la espuma es de 1,4, mientras que un modificador celular a base de silicona da una relación de 2,0 en la misma formulación.

E J E M P L O 5

20. Procediendo según el Ejemplo 2 de la patente inglesa nº 647.133, se produce un emulgente calentando 750 partes de aceite de cacahuete y 113 partes de anhídrido maléico a 200°C, durante 2 horas y en corriente de CO₂ gaseoso para evitar la oxidación. A continuación se aumenta despacio
25. la temperatura hasta 230°C y se la mantiene a este nivel

- 29 -
346296



- durante 2 horas. Después de rebajar la temperatura hasta 180°C, se añaden 32 partes de glicerol, se vuelve a elevar la temperatura hasta 230°C y se la mantiene a este nivel por 4 horas más. Después del enfriamiento se obtiene un producto
5. de reacción viscoso, extremadamente soluble en aceite mineral, pero insoluble en agua, y que tiene un peso molecular medio de 1610, un índice de hidroxilos de 32 y un índice de acidez de 10. Contiene por molécula más de 4 agrupaciones oleofílicas, provistas predominantemente de 17 átomos de carbono. So-
10. metiendo a la "prueba de la emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% de dicho producto de reacción en aceite mineral de 4,3º Engler de viscosidad a 20°C (Shell Risella 17), la emulsión desprende únicamente 0,75 cc de aceite y 0 cc de agua al cabo de 20 minutos a 93-95°C, y 1,0 cc de aceite y
15. nada de agua al cabo de 60 minutos a 93-95°C.

El producto de reacción descrito antes se emplea como agente modificador de las células en la fabricación de espuma de poliuretano rígida, de un solo disparo, del tipo de poliéter:

20.

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Poliol a base de almidón ¹⁾	46,3
Agente modificador de las células	1,0
Tetrametilbutan-diamina	0,15
25. Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
Triclorofluorometano	17,0
4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	54,2

346296



- 1) Fox-o-Pol S 480
- 2) Desmodur 44 V.

5. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada de esta mezcla son de 41 y 175 segundos respectivamente. Se forma una excelente espuma rígida de poliuretano, con más de 90% de células cerradas. La densidad es de 32,5 g/litro y la contracción lineal de 1%. Bajo el estereomicroscópico, resulta claramente discernible que las células de la espuma se caracterizan por una forma esencialmente esférica.

10. EJEMPLO 6

Se disuelven en 350 partes de tolueno 175 partes de un monoglicérido técnico de aceite de palma y, después de añadir 30 partes de óxido de magnesio, se introducen gradualmente 51 partes de oxicloloruro de fósforo.

15. A continuación se calienta la mezcla a temperatura de 95°C durante una hora. En cuanto se ha separado por filtración el residuo sólido, se destila el tolueno en vacío y a 100°C, en un evaporador del tipo de película. El producto obtenido de la reacción de esterificación es soluble en aceite mineral, pero insoluble en agua, y tiene un peso molecular medio de 1329, un índice de hidroxilos de 17 y un índice de acidez de 8.

20. Después de someter a la "prueba de emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% de dicho producto de reacción en aceite mineral de viscosidad 3,8^o Engler a 20°C

25.



346296

(Shell Carnea 15), no se advierte separación de aceite ni de agua al cabo de 20 minutos a 93-95°C, aunque se separa 1,0 cc de aceite y nada de agua al cabo de 60 minutos a 93-95°C.

5. Utilizando el agente de modificación celular que acaba de describirse, se prepara una espuma rígida de poliuretano a base de la formulación siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol a base de almidón ¹⁾	46,3
10.	Agente de modificación celular	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,15
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
	Triclorofluorometano	17,0
	4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	54,2
15.	1) Fox-o-Pol S480	
	2) Desmodur 44 V.	

20. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada son de 39 y 145 segundos, respectivamente. Una muestra tomada del núcleo presenta estructura celular abierta y fina, de forma más o menos esférica. La densidad es de 32,0 g/litro, y la contracción lineal, de 0,75%.

E J E M P L O 7

25. En un período de 2 horas, se añaden gradualmente 60 partes de diisocianato de tolueno a 150 partes de monooleato de glicerol (Myverol 18-71, de la Distillation Products



346296

- Industries, División de la Eastman Kodak Company), que se calientan a temperatura de 75°C. Terminada la adición, se prosigue el calentamiento durante una hora. El producto resultante de la reacción es un producto viscoso, esencialmente soluble en aceite mineral, pero insoluble en agua, y
5. que tiene un peso molecular medio de 5513, un índice de hidroxilos de 51 y un índice de acidez de 11. Existen aproximadamente 11 agrupaciones oléicas por molécula. Se somete a la "prueba de emulsión con vapor" una solución al 0,5% de
10. dicho producto de reacción en aceite mineral de 4,3º Engler de viscosidad a 20°C (Shell Risella 17). A temperatura de 93 a 95°C, la emulsión resultante desprende en 20 minutos 1,5 cc de aceite y 4,5 cc de agua.

15. El producto de reacción preparado de este modo se emplea como agente modificador de las células en la formulación siguiente, destinada a la fabricación de una espuma rígida de poliuretano por la técnica de disparo único:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
20.	Poliol a base de almidón ¹⁾	46,3
	Agente de modificación celular	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,18
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
	Triclorofluorometano	17,0
25.	4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	54,2

1) Fox-O-Pol S 480

2) Caradate 30, expendido por la Shell Chemical Company; equivalente de isocianato, 132.



346296

- El tiempo de cremación es de 30 segundos y el tiempo de alzada de 105 segundos. La mezcla da una espuma rígida con células redondas extremadamente finas. El contenido de células abiertas es superior al 90%. La densidad de una muestra tomada del núcleo es de 31,0 g/litro, y la contracción lineal, de 1,0%.
- 5.

E J E M P L O 8

10. Se compone poliglicerol calentando a temperatura de 180° a 245°C, durante 19 horas. 2000 partes de glicerol al 98% y 40 partes de acetato sódico, bajo presión reducida de 2 a 6 cm de Hg. 210 partes de este poliglicerol se calientan con 1 parte de estearato de magnesio y 308 partes de
15. ácido esteárico, a 230°C, en atmósfera de CO₂ y durante 2 horas, para obtener un estearato de poliglicerol. 130 partes de este estearato de poliglicerol se calientan a 100°C y, en un período de 30 minutos, se añaden 15 partes de ácido fumárico. Luego se calienta la mezcla a 200°C en atmósfera
20. de CO₂ durante 75 minutos. El producto resultante de la reacción de esterificación es soluble en aceite mineral, pero prácticamente insoluble en agua, y tiene un peso molecular medio de 2494, un índice de hidroxilo de 145 y un índice de acidez de 23. Existen alrededor de 5 agrupaciones
25. de ácido esteárico por molécula. Sometiendo a la "prueba de emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% de dicho producto de reacción en aceite mineral de viscosidad 3,8° Engler a 20°C (shell Carnea 15), se obtiene una emulsión



346296

termoestable, del tipo de agua-en-aceite; de esta emulsión se separan en 60 minutos, a temperatura de 93-95°C, 0,5 cc de aceite y 0 cc de agua.

5. El producto de la reacción anterior se utiliza como agente de modificación celular en la preparación de espuma rígida de poliuretano del tipo de poliéter, hinchada con fluorocarbono y producida por la técnica de disparo único:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
10.	Metilglucósido-poliol 1)	50,0
	Agente de modificación celular	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,35
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
	Triclorofluorometano	18,0
15.	Polifenil-isocianato de polimetileno 2)	59,7

1) Una muestra para laboratorio hecha a base de metilglucósido y óxido de propileno, que tiene un índice de hidroxilos de 471.

20. 2) PAPI.

La formulación tiene un tiempo de cremación de 45 segundos y un tiempo de alzada de 180 segundos. La espuma rígida tiene células redondas, finas y cerradas. La densidad del núcleo es de 32 g/litro y la contracción lineal de 0,25%.

25.



346296

E J E M P L O 9

Se calientan a temperatura de 230°C, en atmósfera de CO₂ y durante 1.1/2 horas, 91 partes de sorbitol, 2,5 partes de estearato de magnesio y 282 partes de ácido oléico.

5. Luego se añaden 46,5 partes de ácido fumárico y se calienta la mezcla a temperatura de 220°C y bajo capa de CO₂ durante 165 minutos. El producto así obtenido de la reacción de esterificación tiene caracter filamentosos y es muy soluble en aceite mineral, pero insoluble en agua. El producto de la
10. reacción tiene un peso molecular medio de 1970, un índice de hidroxilos de 25 y un índice de acidez inferior a 1 y es capaz de producir emulsiones termorresistentes del tipo de agua-en-aceite. Cuando se someten a la "prueba de emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% de dicho producto
15. de reacción en aceite mineral de 3,8º Engler de viscosidad a 20°C (Shell Carnea 15), solo se separan, después de 60 minutos a 93-95°C, 0,25 cc de aceite y nada de agua.

20. Se hace una espuma rígida incorporando como modificador celular en la formulación que sigue el producto de reacción que se ha descrito antes:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol a base de almidón ¹⁾	46,3
	Agente de modificación celular	1,0
25.	Tetrametilbutan-diamina	0,25
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,07



346296

Triclorofluorometano	17,0
4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	57,5

1) Fox-o-Pol S 480

2) Suprasec D.N., expendido por la Imperial Chemical

5. Industries Ltd.; equivalencia de isocianato, 140.

Se agita la mezcla enérgicamente y se la vierte en un molde abierto. El tiempo de cremación es de 48 segundos, y el tiempo de alzada, de 200 segundos. La espuma rígida de poliuretano tiene estructura celular uniforme y fina, con un contenido de células cerradas superior al 90%. La densidad del núcleo es de 33,0 g/litro, y la contracción lineal, de 0,5%.

10.

E J E M P L O 10

15.

Se disuelven 1,5 partes de eterato de trifluoruro bórico (al 48%) en 260 partes de alcohol erucílico. A temperatura de 70°C, se añaden en un período de 20 minutos 75 partes de un éter poliglicídico de glicerol (Epikote 812, expendido por la Shell Chemical Corporation) y a continuación se calienta la mezcla a 70°C durante 15 minutos: Luego se añade en 20 minutos una nueva porción de 67,5 partes de Epikote 812 y se calienta la mezcla por 15 minutos más. El producto resultante de la reacción de eterificación es muy soluble en aceite mineral, pero completamente insoluble en agua; tiene un peso molecular medio de 1105, un índice de hidroxilos de 83 y un índice de acidez de 5. Por molécula se hallan presentes más de 2 radicales de alcohol erucílico.

20.

25.



346296

5. Cuando se someten a la "prueba de emulsión con vapor" 20 cc de solución al 0,5% de dicho producto de reacción en aceite mineral de 3,8º Engler de viscosidad a 20ºC (Shell Carnea 15), se obtiene una emulsión termoestable del tipo de agua-en-aceite, de la que no se separan aceite ni agua después de 60 minutos a 93-95ºC.

10. Se hace una espuma rígida utilizando el producto de la reacción de eterificación anterior como agente de modificación de las células en la formulación de disparo único que sigue:

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Sorbitol-poliol ¹⁾	45,4
Agente modificador de las células	1,0
Tetrametilbutan-diamina	0,17
Dilaurato de dibutil-estaño	0,04
Triclorofluorometano	17,0
4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	54,2

20. 1) Atpol 2410, un poliol polietéreo derivado del sorbitol, que tiene un índice de hidroxilos de 490 y que expende la Atlas Chemical Industries.
2) Desmodur 44 V.

25. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada de esta formulación son de 40 y 125 segundos, respectivamente. La espuma tiene una estructura celular regular y fina, con más del 90% de células esféricas cerradas. La densidad del



346296

núcleo es de 31,5 g/l y la contracción lineal es de 0,25%.

E J E M P L O 11

5. Se calientan a temperatura de 220°C, durante 25 minutos, 100 partes de ácido dimérico (Empol 1022, fabricado por Unilever-Amery N.V.) y 16 partes de glicerol al 98%. Una varilla agitadora que se sumerge en la mezcla enfriada y se retira de ella arrastra hilos. El producto obtenido de la reacción de esterificación es dispersable en aceite mineral pero insoluble en agua, y tiene un peso molecular medio
10. de 4295, un índice de hidroxilos de 139 y un índice de acidez de 1. Cuando se someten a la "prueba de emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% del producto de la esterificación en aceite mineral de 3,8° Engler de viscosidad a 20°C
15. (Shell Carnea 15), se obtiene una emulsión termo-resistente, del tipo de agua-en-aceite, de la cual se separan en 20 minutos, a temperatura de 93 a 95°C, 1,0 cc de aceite y 0 cc de agua.

20. El producto de la reacción de esterificación anterior se utiliza como agente modificador de las células en la formulación siguiente:

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Poliol a base de almidón ¹⁾	46,3
Agente modificador de las células	1,0
Tetrametilbutan-diamina	0,25
25. Dilaurato de dibutil-estaño	0,06



346296

Triclorofluorometano	17,0
Polifenil-isocianato de polimetileno ²⁾	54,2

- 1) Fox-o-Pol S480
- 2) PAPI.

5. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada son respectivamente de 42 y 190 segundos. Una muestra de espuma rígida tomada del núcleo manifiesta estructura celular regular y esférica. La densidad es de 30,5 g/l y la contracción lineal de 1,0%.

10. E J E M P L O 12

Se calienta a 100°C una mezcla de 275 partes de aceite de linaza y 4 partes de peróxido de benzoilo. Luego se agregan 15 partes de ácido anhídrido maléico y se aumenta la temperatura hasta 200°C en el curso de una hora. A continuación se hace reaccionar la mezcla a esta temperatura durante 3 horas. Después de añadir 13 partes de acetato cálcico, se calienta la mezcla a 250°C por una hora. El producto viscoso de la reacción es soluble en aceite mineral, pero insoluble en agua. Se le somete a la "prueba de emulsión con vapor" en forma de una solución al 0,5% en aceite mineral de viscosidad 3,8^o Engler a 20°C (Shell Carnea 15) y al cabo de 20 minutos se separa de la emulsión así obtenida, a 93-95°C, 1 cc de aceite y nada de agua. El índice de hidroxilos del producto es de 54, el índice de acidez, de 20 y el peso molecular medio, de 1194. El producto contiene por molécula 4 agrupaciones aproximadamente de ácido graso de aceite de linaza.



346296

El compuesto orgánico de peso molecular elevado que aquí se ha descrito se utiliza como agente modificador de las células en la formulación siguiente para espuma de disparo único.

5.	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Sorbitol-poliol 1)	45,4
	Agente modificador de las células	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,30
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,10
10.	Triclorofluorometano	17,0
	4,4'-diisocianato de difenilmetano 2)	57,5

1) Atpol 2410

2) Suprasec DN.

15. Esta formulación forma una espuma rígida que está constituida por células cerradas finas. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada son de 20 y 95 segundos, respectivamente. La densidad del núcleo es de 29,0 g/litro y la contracción lineal es de 0,5%.

20.

E J E M P L O 13

25. Se calientan 500 partes de aceite de soja, durante 7 horas, a temperatura de 250°C, mientras se hace pasar por el aceite aire caliente. El producto polimerizado resultante es filamentososo, pero no gelatinizado. Se disuelve en aceite mineral de 3,8º Engler de viscosidad a 20°C (Shell Carnea 15) y en concentración al 0,5% forma una emulsión



346296

- estable cuando se le somete a la "prueba de emulsión con vapor"; al cabo de 20 minutos a temperatura de 93 a 95°C, se separan de la emulsión 0,25 cc de aceite y 0 cc de agua. El producto de la reacción de polimerización tiene un peso molecular medio de 1888, un índice de hidroxilos de 35 y un índice de acidez de 4, es insoluble en agua y contiene por molécula más de 6 radicales oleofílicos de ácidos grasos de aceite de soja.
- 5.

- El producto de la reacción de polimerización anterior se emplea como agente modificador de las células en la siguiente formulación formadora de espuma:
- 10.

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
15.	Sorbitol-poliol ¹⁾	45,4
	Agente modificador de las células	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,15
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
	Triclorofluorometano	17,0
20.	4,4'-diisocianato de difenilmetano ²⁾	54,2

1) Atpol 2410

2) Desmodur 44 V.

- El tiempo de cremación de esta composición es de 35 segundos, y el tiempo de alzada, de 135 segundos. La estructura de células cerradas es uniforme y muy fina. La contracción lineal de una muestra con 35 g/l de densidad del núcleo es de 0,25%.
- 25.



346296

EJEMPLO 14

5. Calentando a temperatura de 220°C, durante 11 horas y bajo presión de 8 cm. de Hg, 3000 partes de glicerol al 98% y 60 partes de acetato sódico, se forma poliglicerol con un índice de hidroxilos de 1247. 830 partes de este poliglicerol se esterifican con 1410 partes de ácido oléico por calentamiento a temperatura de 230°C durante 2 horas, en presencia de 10 partes de estearato magnésico y en atmósfera de CO₂.

10. 90 partes del oleato de poliglicerol se disuelven en 90 partes de xileno y a esta solución se añade gradualmente, a temperatura de 60° a 70°C, una solución de 15 partes de diisocianato de tolileno en 15 partes de xileno. Se hace reaccionar la mezcla calentándola a dicha temperatura durante 30 minutos y luego se agregan otras 10 partes de diisocianato de tolileno disueltas en 10 partes de xileno, en tres porciones y en períodos de 5 minutos. Después de cada adición, se hace reaccionar la mezcla por 30 minutos calentándola a 60-70°C. Por último, se elimina el xileno por destilación en vacío. El producto así obtenido de la reacción de esterificación tiene un índice de hidroxilos de 50, un índice de acidez de 1 y un peso molecular medio de 2858. Es soluble en aceite mineral e insoluble en agua. Dicho producto de reacción es capaz de producir emulsiones termoestables del tipo de agua-en-aceite y cuando se someten a la "prueba de la emulsión con vapor" 20 cc de una solución al 0,5% del producto de la reacción en aceite mineral de 3,8° Engler de viscosidad a 20°C (Shell Carnea 15) únicamente se separan

15.

20.

25.



346296

de la emulsión, a 93-95°C, 0,5 cc de aceite y 0 cc de agua, en 20 minutos, y 1,0 cc de aceite y 0 cc de agua en 60 minutos.

5. El producto de la reacción de esterificación anterior se emplea como agente modificador de las células en la formulación siguiente, para producir una espuma rígida de poliéter-poliuretano por el método de disparo único y utilizando como agentes hinchantes halocarbono y agua:

10.	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol a base de almidón ¹⁾	50,0
	Agente modificador de las células	1,0
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
	Trietilen-diamina ²⁾	0,70
15.	Triclorofluorometano	9,0
	Agua	1,0
	4,4'-diisocianato de difenilmetano ³⁾	77,1

1) Fox-o-Pol S480

20. 2) Dabco 33 LV, expendido por Houdry Process and Chemical Company

3) Desmodur 44 V.

El tiempo de cremación y el tiempo de alzada de esta formulación son de 36 y 122 segundos, respectivamente.

25.

Se forma una espuma rígida con más de 90% de células cerradas, que tienen estructura extremadamente regular y redonda y fina. La densidad del núcleo es de 31 g/litro



346296

y la contracción lineal de 0,75%.

EJEMPLO 15

Se utiliza el producto de la reacción de esterificación del Ejemplo 14 como agente modificador de las células en la preparación de una espuma rígida de poliuretano según la técnica del casi-prepolímero.

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
10.	Poliol a base de almidón ¹⁾	50,0
	Agente modificador de las células	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,2
	Trietilendiamina ²⁾	1,0
	Triclorofluorometano	20,0
	Agua	0,5
15.	Prepolímero ³⁾	78,0

1) Fox-o-Pol S480

2) Dabco 33 LV, expendido por la Houdry Process and Chemical Company.

20. 3) Un prepolímero que contiene 28,5% de grupos NCO libres, hecho a base de 1 equivalente de Fox-o-Pol S480 y 4,5 equivalentes de diisocianato de tolueno 80/20.

25. El tiempo de cremación y el tiempo de alzada de esta formulación son de 19 y 153 segundos, respectivamente. La espuma resultante tiene más del 90% de células cerradas,



346296

extremadamente finas. La densidad de la espuma es de 26,5 g/litro y la contracción lineal es de 0,25%.

Una formulación semejante en la que se omite el agua tiene la composición siguiente:

5.	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol a base de almidón ¹⁾	50,0
	Agente modificador de las células	1,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,15
	Trietilen-diamina ²⁾	0,4
10.	Triclorofluorometano	20,0
	Prepolímero ³⁾	68,2
	1) Fox-o-Pol S480	
	2) Dabco 33 IV	
	3) Un prepolímero que contiene 28,5% de grupos NCO libres, hecho a base de 1 equivalente de Fox-O-Pol S480 y 4,5 equivalentes de diisocianato de tolueno 80/20.	
15.		

El tiempo de cremación de esta formulación es de 35 segundos, y el tiempo de alzada, de 315 segundos. Se obtiene una espuma rígida de uretano, con estructura uniforme y fina de células cerradas, una densidad de núcleo de 32,0 y una contracción lineal de 0,25%.

20.

E J E M P L O 16

Calentando 2000 partes de glicerol y 4 partes de

- 46 -
346296



- acetato sódico a temperatura de 200°-220°C durante 8 horas y de 220°-230°C durante 2.1/2 horas, bajo presión reducida de 6cm de Hg, se obtiene poliglicerol con un índice de hidroxilos de 1084. 1000 partes de este poliglicerol se
5. calientan con 1300 partes de ácido oléico y 10 partes de estearato de magnesio, durante 2 horas, a temperatura de 230°C y en atmósfera de CO₂, para obtener oleato de poliglicerol.
10. A 100 partes de este oleato de poliglicerol disueltas en 100 partes de xileno, se añaden despacio, a temperatura de 60°C, 15 partes de diisocianato de tolileno disueltas en 15 partes de xileno. Después de esta adición, se hace reaccionar la mezcla a 60°C durante 45 minutos y a continuación se agragan 3 partes de diisocianato de tolileno disueltas en
15. 3 partes de xileno y se deja proseguir la reacción a 60° durante 45 minutos más. Finalmente, se añade una última porción de 3 partes de diisocianato de tolileno en 3 partes de xileno y se hace reaccionar a 60° durante 45 minutos. El producto resultante es soluble en aceite mineral e insoluble
20. en agua. Cuando se somete a la "prueba de la emulsión con vapor" una solución al 0,5% en aceite mineral de 4,3° Engler de viscosidad a 20°C (Shell Risella 17), se separan 0,75 cc de aceite y 0 cc de agua al cabo de 20 minutos a 93-95°C, y 1,25 cc de aceite y 0,25 cc de agua al cabo de 60 minutos
25. a esta temperatura. El índice de hidroxilos del producto de la reacción de esterificación exento de disolvente es de 49, el índice de acidez es de 3 y el peso molecular medio es de 1721.



346296

Este producto de reacción se utiliza como agente modificador de las células en la formulación siguiente, para preparar una espuma rígida de poliuretano del tipo de poliéster:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
5.	Poliéster-poliol ¹⁾	60,0
	Agente modificador de las células	2,0
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,05
	Trietilen-diamina ²⁾	0,4
10.	Triclorofluorometano	9,0
	Agua	1,0
	4,4'-diisocianato de difenilmetano ³⁾	77,1

1) Poliéster RM 17, de la Harburger Fettchemie Brinckman & Mergell G.m.b.H.; índice de hidroxilos, 400.

15. 2) Dabco 33 LV

3) Desmodur 44 V.

La mezcla tiene un tiempo de cremación de 69 segundos y un tiempo de alzada de 270 segundos.

20. Se obtiene una espuma rígida con una estructura regular de células finas, una densidad del núcleo de 46,5 g/litro y una contracción lineal de 1%.

EJEMPLO 17

Para producir espuma semi-rígida de poliuretano, se emplea en un sistema de disparo único el producto de reac-



346296

ción de esterificación obtenido según el Ejemplo 1. Para que la espuma semi-rígida tenga células abiertas, el producto de la reacción de esterificación se usa combinado con un surfactante abridor de células. Se utiliza la formulación siguiente:

5.

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Glicerín-poliol ¹⁾	100,0
Agente modificador de las células	2,0
Abridor de células ²⁾	6,0
10. Catalizador de tipo estannoso ³⁾	0,5
Trietilamina	0,025
Agua	1,0
Diisocianato de toluileno 80/20	43,4

15. 1) Una mezcla en partes iguales de Niox Polyol LG 168 (índice de hidroxilos, 168) y Niox Polyol LG 240 (índice de hidroxilos); estos polioles son productos de la Union Carbide Corporation.

2) Surfactante de silicona Y-4499, abridor de células, que expende la Union Carbide Corporation.

20. 3) Catalizador T9, expedido por M & T Chemicals Inc.

Se mezclan enérgicamente los ingredientes y se vierte la mezcla en un molde abierto. El tiempo de cremación de la mezcla es de 28 segundos, y el tiempo de alzada es de 120 segundos.

25. Se obtiene una espuma semi-rígida de estructura celular fina, que manifiesta una contracción despreciable. La

346296



densidad de la espuma es de 82,1 g/litro.

Quando se omite de la formulación anterior el agente modificador de células según el Ejemplo 1, la espuma se derrumba. Sin el abridor de células Y-4499, resulta una espuma con células cerradas y contracción.

5.

EJEMPLO 18

Se calienta a temperatura de 220°C y en atmósfera de nitrógeno una mezcla de 1000 partes de un monoglicérico técnico de aceite de palma y 240 partes de ácido fumárico, durante 2 horas: Luego se calienta la mezcla reaccional viscosa a 210°C durante 30 minutos y por último a 220°C durante 10 minutos, lo que da un producto muy viscoso, con índice de hidroxilos de 73 e índice de acidez de 23. El peso molecular medio del producto de la reacción es de 1939. El producto contiene por molécula 5 agrupaciones oleofílicas derivadas de ácidos grasos de aceite de palma. Es soluble en aceite mineral pero insoluble en agua. Cuando se le somete a la "prueba de la emulsión con vapor" en forma de una solución al 0,5% en aceite mineral de 4,3º Engler de viscosidad a 20°C (Shell Risella 17), no se separan de la emulsión aceite ni agua al cabo de 20 minutos a temperatura de 93-95°C, mientras que al cabo de 60 minutos a esta temperatura se separan solamente 0,25 cc de aceite y nada de agua.

10.

15.

20.

El producto de la reacción de esterificación anterior se emplea como agente modificador de las células en la fabricación de espuma flexible de uretano, utilizando la formulación siguiente:

25.



346296

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Glicerín-poliol ¹⁾	200,0
Agente modificador de las células	3,5
Abridor de células ²⁾	0,5
5. Tetrametilbutan-diamina	0,1
Catalizador de tipo estannoso ³⁾	1,0
Agua	7,0
Diisocianato de toluileno 80/20	90,0

10. 1) Thanol F-3000, un aducto de óxido de propileno y glicerina que expende la Jefferson Chemical Company Inc.; índice de hidroxilos, 56.

2) Surfactante de silicona L 520, que expende la Union Carbide Corporation.

15. 3) Catalizador T9, expendido por la M & T Chemicals Inc.

El tiempo de cremación de la mezcla es de 15 segundos, y el tiempo de alzada es de 93 segundos. La espuma resultante se cura por calentamiento a temperatura de 100°C durante 20 minutos.

20. La espuma flexible así obtenida tiene células uniformes, muy finas y de estructura abierta. La densidad es de 30,5 g/litro.

25. El agente modificador de células de este ejemplo se combina con ventaja con una cantidad pequeña de surfactante de silicona, para obtener el abrimiento deseado de las células. Esta cantidad pequeña de surfactante de silicona es



346296

absolutamente insuficiente para producir una espuma con células uniformes de pequeño tamaño.

EJEMPLO 19

5. Para producir una espuma flexible, se usa en la formulación que sigue el producto de la reacción de esterificación del Ejemplo 1. El producto se aplica en combinación con una cantidad pequeña de un surfactante organosilícico, que actúa de agente abridor de las células.

10.	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Glicerín-poliol ¹⁾	200,0
	Agente modificador de las células	4,5
	Abridor de células ²⁾	0,75
	Catalizador de tipo estannoso ³⁾	0,8
15.	N-etil-morfolina	0,4
	Trietilendiamina ⁴⁾	0,2
	Triclorofluorometano	16,0
	Agua	7,0
20.	Diisocianato de tolueno 80/20	86,8

1) Niax Triol LG 56, que expende la Union Carbide Corporation índice de hidroxilos, 56.

2) Surfactante de silicona L 520.

3) Catalizador T9.

25. 4) DABCO, que expende la Houdry Process and Chemical Company.



346296

El tiempo de cremación y el tiempo de alzada de esta formulación son de 15 y 113 segundos, respectivamente. La espuma se cura calentándola durante 20 minutos a temperatura de 100°C.

5. La espuma flexible así obtenida está constituida por células finas y abiertas y tiene estructura regular. La densidad es de 26,0 g/litro.

E J E M P L O 20

10. En una máquina Hennecke HZ 50 de baja presión para hacer espuma de poliuretano de dos componentes, se utiliza como agente modificador de células, en la formulación que sigue, el producto de la reacción de esterificación del
15. Ejemplo 14.

	<u>Composición A</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol a base de almidón ¹⁾	75,0
	Glicerol-poliol ²⁾	25,0
20.	Agente modificador de las células	2,0
	Tetrametilbutan-diamina	0,8
	Trietilen-diamina ³⁾	1,2
	Agua	1,0
	Triclorofluorometano	35,0

25.



346296

	<u>Composición B</u>	<u>Partes en peso</u>
	4,4'-diisocianato de difenilmetano ⁴⁾	148,5
	Retardador de la combustión ⁵⁾	16,5
5.	1) Fox-o-Pol S 480	
	2) Caradol 520, que expende la Shell Chemical Company; índice de hidroxilos, 520.	
	3) Dabco 33 LV	
	4) Desmodur 44 V	
10.	5) Phosgard C 22 R, que expende la Monsanto Chemical Company; contiene fósforo y cloro.	

15. Se mezclan el poliol, el agente modificador de las células, los catalizadores de amina, el agua y el tricloro-fluorometano para formar la composición A. La otra composición se hace mezclando el isocianato y el retardador de la combustión.

20. Con ambas composiciones se produce espuma en la máquina Hennecke a un ritmo de 4 kg por minuto. El tiempo de cremación de esta formulación es de 24 segundos, y el tiempo de alzada, de 120 segundos.

Se obtiene una espuma rígida de uretano con excelentes propiedades mecánicas.

= . =



346296

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad patente británica nº 47454/66 del 22 de Octubre de 1966.

5. 1. Un procedimiento para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano, por la reacción de:
 - a lo menos un poliisocianato orgánico con
 - a lo menos un compuesto orgánico que tenga dos o más átomos de hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con grupos de isocianato,
 - a lo menos un catalizador para la reacción y
 - a lo menos un agente hinchante,en presencia de uno o más agentes de modificación celular, caracterizado en que uno a lo menos de los
15. agentes de modificación celular es un agente emulgente de peso molecular elevado, que resulta soluble o dispersable en aceite mineral pero prácticamente insoluble en agua, que produce emulsiones térmicamente estables del tipo de agua-en-aceite y que tiene propiedades emulgentes tales que, después
20. de someter 20 cm³ de una solución al 0,5 % de dicho agente emulgente en un aceite mineral de 1-5º Engler de viscosidad



346296

a 20° C a la prueba de emulsión con vapor de agua que aquí se ha descrito, el tiempo para separar 5 cm³ de una de las fases de la emulsión a temperatura de 93 a 95° C es de 20 minutos por lo menos.

5. 2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el aceite mineral utilizado en la prueba de emulsión con vapor de agua tiene una viscosidad de 3-4° Engler a temperatura de 20° C y contiene un gran porcentaje de hidrocarburos aromáticos.
10. 3. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los agentes emulgentes son compuestos orgánicos que contienen en sus moléculas grupos de éster o de éter, radicales de componentes oleofílicos provistos de 8 átomos de carbono a
15. lo menos y por lo menos un radical de un alcohol polihídrico y/o de un alcohol polibásico, los cuales compuestos orgánicos tienen un peso molecular medio dentro de la gama de 1.000 a 10.000, un índice de hidroxilo del orden de 15 a 150 y un índice de acidez del orden de 0 a 50 y presentan
20. por molécula a lo menos 2 agrupaciones oleofílicas con 21 o más átomos de carbono, o 3 agrupaciones oleofílicas con 17 o más átomos de carbono, o 4 agrupaciones oleofílicas con 14 o más átomos de carbono, o 5 agrupaciones oleofílicas con 12 o más átomos de carbono, o 8 agrupaciones oleo-
25. fílicas con 8 o más átomos de carbono.

346296



4. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el agente emulgente en cuestión es un producto de reacción de esterificación resultante de calentar conjuntamente:

5. a) a lo menos una sustancia capaz de reaccionar como un alcohol polihídrico,
b) a lo menos una sustancia capaz de reaccionar como un ácido graso superior y
c) a lo menos una sustancia capaz de reaccionar como un ácido polibásico,
- 10.

y en que la naturaleza y las proporciones respectivas de dichas sustancias a), b) y c), así como las condiciones de calentamiento, están elegidas de modo que el producto de reacción obtenido sea soluble en aceite mineral, pero prácticamente insoluble en agua, y haya adquirido las propiedades emulgentes que se exponen en la reivindicación 1.

15.

5. Un procedimiento como se define en la reivindicación 4, caracterizado en que la sustancia capaz de reaccionar como un alcohol polihídrico es un alcohol polihídrico, la sustancia capaz de reaccionar como un ácido graso superior es un ácido graso superior y la sustancia capaz de reaccionar como un ácido polibásico es un ácido orgánico polibásico.

20.

6. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado en que el al-

25.

346296



cohol polihídrico y el ácido graso superior se hallan en forma de un éster, completo o parcial, de dicho alcohol polihídrico y dicho ácido graso superior o de una mezcla de dichos ésteres.

5. 7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 6, caracterizado en que el éster es un éster glicerólico, parcial o completo, de un ácido graso superior o de una mezcla de ácidos grasos superiores.
10. 8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 4, caracterizado en que la substancia capaz de reaccionar como un ácido orgánico polibásico es una substancia tomada del grupo constituido por los ácidos carboxílicos polibásicos, los anhídridos de ácidos carboxílicos polibásicos, los poliisocianatos orgánicos y el oxicloruro de fósforo.
15. 9. Un procedimiento como se define en la reivindicación 8, caracterizado en que el ácido carboxílico polibásico es un ácido dicarboxílico alifático.
20. 10. Un procedimiento como se define en la reivindicación 8, caracterizado en que el anhídrido de ácido carboxílico polibásico es un anhídrido de ácido dicarboxílico alifático.
25. 11. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado en que el éster glicerólico de un ácido graso superior es un aceite secante del tipo de la linaza y el ácido orgánico polibá-



- 58 -

346296

sico es un ácido etilen-alfa-beta-dicarboxílico o un anhídrido de éste, y en que la reacción entre dicho aceite secante y dicho ácido dicarboxílico o anhídrido respectivo se realiza en presencia de un peróxido orgánico.

5. 12. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el agente emulgente en cuestión es un producto de reacción de esterificación resultante de calentar conjuntamente:
- a) a lo menos un componente elegido en el grupo constituido por los poliepóxidos, las polihalo-hidrinás y las epihalo-hidrinás con peso molecular no superior a 400 y
 - b) a lo menos un componente oleofílico provisto de 8 átomos de carbono por lo menos, elegido en el grupo constituido por los alcoholes alifáticos, los alcoholes alicíclicos, los epóxidos alifáticos y los epóxidos alicíclicos,
- y en que la naturaleza y las cantidades respectivas de dichos componentes a) y b), así como las condiciones del calentamiento, se eligen de modo que el producto de reacción de esterificación resultante sea soluble en aceite mineral, pero prácticamente insoluble en el agua, y haya adquirido las propiedades emulgentes que se exponen en la reivindicación 1.
- 10.
- 15.
- 20.
25. 13. Un procedimiento como se define en la reivindi-



346296

5. cación 12, caracterizado en que el componente oleofílico provisto de 8 átomos de carbono a lo menos es una sustancia tomada del grupo constituido por los alcoholes monohídricos alifáticos, los monoepóxidos alifáticos, los alcoholes monohídricos alicíclicos y los monoepóxidos alicíclicos.
10. 14. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado en que el componente a) es un producto de la condensación de un poliépóxido, una polihalohidrina o una epihalohidrina con un compuesto que contiene a lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos.
15. 15. Un procedimiento como se define en la reivindicación 14, caracterizado en que el producto de condensación en cuestión es una resina etoxilínica alifática obtenida a partir de glicerol y epiclorohidrina, con un peso molecular de 300 aproximadamente y que contiene alrededor de 2 grupos epóxidos por molécula.
20. 16. Un procedimiento como se define en la reivindicación 14, caracterizado en que el producto de condensación en cuestión es una resina etoxilínica aromática obtenida a partir de bisfenol A y epiclorohidrina, con un peso molecular de 400 y que contiene alrededor de 2 grupos epóxidos por molécula.
25. 17. Un procedimiento como se define en cualquiera



346296

de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado en que el componente b) contiene a lo menos 12 átomos de carbono.

5. 18. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el agente emulgente en cuestión es un producto de polimerización resultante de calentar un ácido graso elegido en el grupo constituido por los aceites grasos secantes, los aceites grasos semisecantes, los aceites grasos secantes y oxidados y los aceites grasos semisecantes y oxidados,
10. y en que las condiciones de calentamiento se eligen de modo que el producto de reacción de polimerización resultante sea soluble en aceite mineral, pero esencialmente insoluble en agua, y haya adquirido las propiedades emulgentes que se exponen en la reivindicación 1.
15. 19. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano, caracterizado en que los compuestos orgánicos provistos de dos o más átomos de hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con los grupos de isocianato son
20. a lo menos trifuncionales y tienen un índice hidroxílico de 400 a lo menos.
25. 20. Un procedimiento como se define en la reivindicación 19, caracterizado en que los compuestos orgánicos provistos de dos o más átomos de hidrógeno reactivos son polioles polietéreos.

346296



21.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado en que el agente emulgente de peso molecular elevado es el único agente de modificación celular.

5.

22.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para la fabricación de espuma de poliuretano semi-rígida, semiflexible o flexible, caracterizado en que los compuestos orgánicos provistos de dos o más átomos de hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con los grupos de isocianato son a lo sumo trifuncionales y tienen un índice hidroxílico inferior a 400, y en que el agente emulgente de peso molecular elevado se usa en combinación con un abridor de las células.

10.

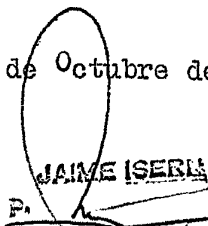
23.- Un procedimiento para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 61 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Octubre de 1967

p. a.


JAIME ISERA
P. P.
Firmado: JOSE RODRIGUEZ