

367667



SECCION TECNICA
REGISTRACION S. R. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lu  
cius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en -  
Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULA  
RES A BASE DE RESINA EPOXIDICA".

- - - - -

Memoria descriptiva

En endurecimiento de las resinas epoxídicas se  
realiza usualmente con aminas, anhídridos de ácidos carbo  
xílicos o complejos de amina y fluoruro de boro. En pre  
sencia de agentes porógenos se obtienen, como es sabido,  
plásticos celulares. En la producción de plásticos celu



10 lares es especialmente económica una velocidad alta de es-  
pumado. Esta velocidad se consigue sobre todo empleando -  
endurecedores de resina epoxídica ácidos, tales como el -  
trifluoruro de boro, los ácidos sulfónicos y los ácidos -  
fosfóricos.

15 Para muchos campos de aplicación de los plásticos  
celulares, tales como, por ejemplo, el sector de la cons-  
trucción y el aislamiento de tuberías de vapor, es espe-  
cialmente deseable una alta estabilidad frente al calor. La  
estabilidad de forma frente al calor de las resinas epoxí-  
dicas endurecidas y de los plásticos celulares a base de  
éstas, oscila usualmente en la gama de 80 a 120° C, lo que  
resulta insuficiente para muchos campos de aplicación.

20 En endurecimiento y el espumado de las resinas -  
epoxídicas mediante la adición de di y poliisocianatos son  
conocidos asimismo. Si en el espumado de resinas epoxídi-  
cas con endurecedores ácidos se emplean a la vez isociana-  
tos tales como, por ejemplo, el 2,4- ó el 2,6-tolueno-dii-  
socianato, o bien el 4,4'-difenilmetandiisocianato, enton-  
25 ces se reduce fuertemente la velocidad de espumado. Tam-  
po se produce una elevación de la estabilidad de forma fren-  
te al calor del plástico celular.

30 Se ha descubierto ahora que en el ejemplo de dii-  
socianatos sólidos, dispersos en la mezcla a espumar, se  
pueden alcanzar sorprendentemente estabilidades de forma  
frente al calor sustancialmente más altas, sin que por la



adición del isocianato se reduzca la velocidad de espumado.

35 El procedimiento conforme al invento para la obtención de plásticos celulares a partir de compuestos epoxídicos con más de un grupo epóxido en la molécula, mediante adición de di y poliisocianatos, reguladores de poros, agentes porógenos líquidos y, eventualmente, polifenoles y mediante endurecimiento con ayuda de ácidos de Lewis y/o compuestos fosfóricos ácidos, está caracterizado por el hecho de que a la mezcla a espumar se le agregan diisocianatos o poliisocianatos difícilmente solubles en ella a temperatura ambiente, eventualmente encubiertos, con puntos de fusión de por encima de 40° C, preferentemente de 80° C - 200° C, y con un tamaño de partícula inferior a 400  $\mu$ , en forma dispersa.

45 El punto de fusión y la solubilidad de los isocianatos a emplear conforme al invento, que contienen preferentemente un hidrocarburo aromático, es un criterio sustancial para su eficacia. Mientras el 4,4'-difenilmetandiiisocianato, que funde a 38° C, no es apropiado, se mejora sustancialmente la estabilidad de forma frente al calor de los plásticos celulares por medio de isocianatos de un punto de fusión más alto. Como tales son especialmente apropiados el naftalin-1,5-diiisocianato con un punto de fusión de 55 127° C, la N,N'-bis-(4-metilfenil-3-isocianato)-urea con un



punto de fusión de 176 - 179° C, y la N,N',N''-tris-(4-me-  
tilfenil-3-isocianato)-tricetohexahidrotriacina-1,3,5-.  
Asimismo pueden ser empleados isocianatos encubiertos. El  
encubrimiento del grupo isocianato puede tener lugar me-  
diante dimerización bajo formación de uretdiona, tal co-  
mo en la bis-(2-metilfenil-3-isocianato)-uretdiona (pun-  
to de fusión: 156° C), o por reacción con fenol, caprolac-  
tama, éster malónico o acetilacetona. Como ejemplo de un  
isocianato encubierto con fenol, puede citarse el éster -  
fenílico del ácido N,N'-difenilmetan-4,4'-dicarbámico.

60

65

Los di y poliisocianatos pueden ser empleados tam-  
bién en forma envuelta, revistiéndolos para ello con una  
capa de parafina o de un polímero.

70

75

El tamaño de partícula del isocianato es sustan-  
cial para su eficacia. Mientras, por ejemplo, el naftalin-  
1,5-diisocianato, con un tamaño de partícula de 400 hasta  
1000  $\mu$  apenas eleva la estabilidad de forma frente al calor,  
aumenta ésta en 30 a 60° C al ser el tamaño de partícula  
de 20 a 100  $\mu$ . Los citados isocianatos sólidos, encubier-  
tos o envueltos, se emplean en cantidades de 1 a 20 % en  
peso, preferentemente de 4 a 15 % en peso, con relación a  
la resina epoxídica.

80

Por resinas epoxídicas se entienden compuestos -  
con más de uno y, en general, con a lo máximo 10 grupos -  
epoxi en la molécula, por ejemplo, productos de la reacción  
entre la epiclorhidrina y alcoholes polivalentes equiva-



85 lentes, y en especial, con fenoles polivalentes, mononu-  
cleares o polinucleares. Asimismo pueden emplearse éster-  
res di y poliglicídicos. Para la obtención de productos  
endurecidos son apropiados también compuestos que se obtie-  
nen mediante epoxidación de di y poliolefinas, dienos, -  
dienes cíclicos y ésteres carboxílicos sin saturar diolefí-  
nicamente. Asimismo pueden ser empleados telómeros y cote-  
lómeros que contengan grupos de éter glicídico y/o de éster  
90 glicídico. Es preferible la utilización de productos de la  
reacción entre el 2,2-difenilolpropano con epiclorhidrina.  
Preferentemente se emplean para el endurecimiento resinas-  
epoxídicas líquidas a temperatura ambiente, con equivalentes  
de epóxido de 100 - 300. Ahora bien, se pueden emplear tam-  
95 bién resinas epoxídicas sólidas o con equivalentes de epó-  
xido más altos, siempre que puedan ser obtenidas en forma  
líquida mediante la adición de disolventes o comónómeros.  
A la resina epoxídica se le pueden agregar también polife-  
noles como hidroquinona o resorcinol si bien en especial -  
100 productos de la reacción de fenoles mono y polinucleares,  
mono o polivalentes, con aldehidos y cetonas, tales como,  
por ejemplo, los productos a base de fenol, cresol, resor-  
cinol ó 4,4'-dioxidifenilmetano y formaldehido, conocidos  
como novolacas, haciéndose la adición en cantidades de 2 -  
105 25, preferentemente de 2 a 15 % en peso, con relación a la



resina epoxídica.

En el espumado de la resina epoxídica o de la mezcla de resina epoxídica-polifenol bajo adición de los isocianatos citados, se emplean, de la manera conocida, agentes porógenos líquidos, tales como hidrocarburos o hidrocarburos halogenados fácilmente evaporables. Como tales pueden ser citados, por ejemplo, el monofluorotriclorometano, el monofluorodichlorometano, el 1,2,2-tricloro-trifluoroetano, el 1,2-dicloro-tetrafluoroetano, el cloruro de metileno o el pentano.

110

115

El agente porógeno se emplea, según la densidad deseada del plástico celular, en cantidades de 2 - 25 % en peso con relación a la resina epoxídica. Para conseguir células lo más uniformes y pequeñas posible, es ventajoso así mismo el agregar reguladores de poros, tales como aceites de siliconas.

120

Como endurecedores se pueden emplear ácidos de Lewis, tales como el trifluoruro de boro, el tetracloruro de estaño, el pentacloruro de antimonio, el pentafluoruro de fósforo, el pentafluoruro de antimonio, y sus complejos con alcoholes mono y polivalentes, fenoles, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, lactonas, cetonas y aminas, si bien preferentemente aminas aromáticas y débilmente básicas. Como compuestos complejos pueden citarse, por ejemplo,  $BF_3 \cdot xO(C_2H_5)_2$ ,  $BF_3 \cdot xHOCH_2CH_2OH$ ,  $BF_3 \cdot xC_6H_5OH$ ,  $BF_3 \cdot x2 CH_3COOH$ ,  $BF_3 \cdot x \epsilon$ -caprolac

125

130



tona,  $\text{BF}_3 \times$  anilina,  $\text{BF}_3$ -anilina,  $\text{BF}_3 \times$  2-cloroanilina,  $\text{SnCl}_4 \times 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ó  $\text{PF}_5 \times$  tetrahidrofurano.

135 Los agentes complejos citados pueden ser empleados a este particular en relación estequiométrica respecto al ácido de Lewis. Frecuentemente, no obstante, son favorables cantidades más altas que las correspondientes a esta relación. La actividad del ácido de Lewis, por ejemplo, la cantidad del trifluoruro de boro, puede escalonarse de este modo. La mezcla homogénea del agente porógeno, el regulador de poros y el isocianato o isocianatos a emplear conforme 140 al invento, con el ácido de Lewis, se facilita con ello. La cantidad de ácidos de Lewis empleado, asciende por lo general a 0,01 - 5, preferentemente a 0,1 - 3% en moles, con relación al equivalente medio de epóxido de la resina empleada.

145 Es especialmente ventajoso el agregar a los ácidos de Lewis compuestos fosfóricos, tales como ácidos fosfónicos, ácido ortofosfórico, monoésteres del ácido fosfórico, ácido fosforoso, monoésteres del ácido fosforoso, ácido polifosfórico, así como sus ésteres neutros y ácidos. La obtención - 150 de plásticos celulares homogéneos, exentos de agrietamiento o encogimiento, se facilita sustancialmente mediante estos componentes de ácidos fosfóricos incorporables a la resina epoxídica bajo poliadición.

155 Como compuestos fosfóricos apropiados pueden citarse, por ejemplo, los ácidos metil, etil, vinil, 2-cloroetil,



propil, butil, fenil, hidroximetan,  $\alpha$ -hidroxietan,  $\chi$ -hidro  
xiopropan y  $\chi$ -hidroxi- $\alpha$ -fenilmetan-fosfónico; ésteres monoal  
cohílicos, monocicloalcohílicos y monoarílicos de los áci  
dos fosforoso y ortofosfórico, tales como los ésteres metí  
licos, etílicos, propílicos, isopropílicos, n-butílicos, -  
160 i-butílicos, terc.-butílicos, metoxietílicos, butoxietíli  
cos, fenílicos, 2-metilfenílicos, 3-metilfenílicos, 2,4,6-  
triclorofenílicos ó 2,4,6-tribromofenílicos de los ácidos  
fosforoso o fosfórico. Como ésteres del ácido fosfórico po  
165 límero pueden considerarse el éster tetraalcohílico del áci  
do difosfórico, el éster pentaalcohílico del ácido trifosfó  
rico, el éster hexaalcohílico del ácido tetrafosfórico, etc.,  
hasta el éster alcohílico del ácido metafosfórico, que se  
obtienen por la reacción entre fosfato trialcohílico y pen  
170 tóxido de fósforo, mediante la elección de las correspondien  
tes proporciones cuantitativas. No obstante, también pueden  
ser empleados los ésteres ácidos de ácidos polifosfóricos,  
tal como se obtienen en la reacción de mono y diésteres -  
del ácido fosfórico con pentóxido de fósforo, o bien de és  
175 teres mono, di y trialcohílicos del ácido fosfórico con el  
ácido polifosfórico, que es tratable más fácilmente que el  
 $P_2O_5$ .

Además de los ésteres alcohílicos de los derivados  
citados del ácido polifosfórico, cuyos grupos alcohilos -  
180 poseen 1 - 10 átomos de carbono y que pueden ser lineales



o ramificados y estar sustituidos por halógeno, se pueden emplear también ésteres arílicos, tales como los ésteres fenil, metil, clorofenil y 1,3,5-tribromofenílicos.

185 Los compuestos fosfóricos citados, que se emplean conjuntamente con los ácidos de Lewis en calidad de endu  
recedores para la resina epoxídica, pueden ser empleados hasta en cantidades equivalentes con relación a la resina epoxídica, o sea, un equivalente de hidroxilo o un equiva  
lente de POP del compuesto fosfórico por cada equivalente  
190 de epóxido. Ahora bien, en cuanto a las propiedades de la espuma ha demostrado ser ventajoso emplear cantidades infe  
riores a las equivalentes de los compuestos fosfóricos ci  
tados más arriba, con preferencia 0,1 - 0,6 equivalentes por cada equivalente de epóxido.

195 Asimismo puede emplearse como endurecedor el áci  
do fluorofosfórico. En este endurecedor activo se puede -  
prescindir de la adición de un ácido de Lewis. Como diluen  
tes reactivos del componente endurecedor son apropiados las lactonas, tales como la  $\gamma$ -butirolactona, la  $\delta$ -valerolac  
200 tona, la  $\epsilon$ -caprolactona, la  $\zeta$ -enantolactona, la  $\eta$ -capri  
lactona, y sus derivados sustituidos por alcoholo y éteres cíclicos copolimerizables, tales como el éter fenilglicídico, el 3,3-dimetiloxaciclobutano, el 3,3-bis(clorometil)-oxaciclobutano y el tetrahidrofurano. Pueden ser empleados  
205 en cantidades de 1 - 40 % en peso, preferentemente de 1 a



20 % en peso, con relación a la resina epoxídica. También pueden servir como diluentes del componente de resina epoxídica.

210 De acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se incorpora mediante emulsión a la resina epoxídica, que contiene agentes porógenos y reguladores de poros, el diisocianato sólido, mezclándose para el espumado con el componente endurecedor. Ahora bien, se puede también remover el componente endurecedor, mezclado con el regulador de  
215 poros y el agente porógeno, con la resina epoxídica que contiene el diisocianato. La mezcla puede realizarse por cargas mediante agitadores para ello, o bien de manera continua en máquinas espumadoras, pudiendo trabajarse por el procedimiento de inyección o de mezcla, para llenar de espuma moldes -  
220 predeterminados. El periodo de aplicación de la mezcla a espumar, depende en cada caso de la resina epoxídica empleada, de la concentración del endurecedor y de la temperatura elegida de los diversos componentes.

225 Normalmente se puede agitar la mezcla durante 10 - segundos - 20 minutos, lo que basta para una homogeneización concienzuda. Los componentes a mezclar pueden poseer a este particular la misma o temperatura distinta, de 5 - 45° C, - preferentemente de 10 - 35° C. La velocidad del espumado -  
230 puede regularse, conforme a la actividad elegida del endurecedor, entre 10 segundos y varios minutos.



235 Las mezclas a emplear conforme al invento, se ca-  
racterizan por su facilidad de tratamiento, y los plásticos  
celulares obtenidos a partir de ellas, por sus buenas pro-  
piedades mecánicas y por su alta estabilidad de forma fren-  
te al calor. Pueden ser empleados como materiales aislantes  
contra el frío, el calor, el ruido, los golpes, así como en  
el sector electrotécnico.

240 La resina epoxídica citada en los ejemplos fué ob-  
tenida mediante la reacción de 4,4'-difenilol-2,2-propano  
con epiclorhidrina, en presencia de lejía sódica. Posee un  
equivalente de epóxido de 192, un peso molecular de 398 y  
una viscosidad, según Hoeppler, de 11.200 cp a 25° C. Con  
13 % en peso de triclorofluorometano, esta viscosidad es de  
1100 cp.

245 Las novolacas empleadas se obtuvieron mediante con-  
densación de los correspondientes fenoles con formaldehído,  
en presencia de ácido clorhídrico. La novolaca de cresol -  
posee un punto de fusión de 115 - 118° C, y un peso molecu-  
lar de 856.

250 La novolaca de 4,4'-difenilol-2,2-propano posee -  
un punto de fusión de 100° C y un peso molecular de 609. Las  
partes citadas en los ejemplos siguientes significan partes  
en peso.

Ejemplo 1º

255 En 81 partes de resina epoxídica se disuelven bajo



260 calentamiento 9 partes de novolaca de cresol. Después de  
enfriar a temperatura ambiente, se agregan 15 partes de  
triclorofluorometano y 1 parte de aceite de silicona, re  
moviéndose seguidamente con 10 partes de bis-(2-metilfenil-  
3-isocianato)-uretdiona (tamaño de partícula 10 - 30 $\mu$ ; -  
punto de descomposición: 156 $^{\circ}$  C). Como componente endure  
cedor se emplea una solución de 1 parte de BF<sub>3</sub> x o-clora  
nilina en 5 partes de ácido vinilfosfónico. Para el espu  
mado se remueve el endurecedor a 25 $^{\circ}$ C durante un minuto -  
265 con la mezcla primera, y la preparación se vierte en un  
molde. Al cabo de 3 minutos ha alcanzado la espuma su ple  
na altura, y después de otro minuto ya no se pega. Se ob  
tiene un cuerpo de plástico celular de poros finos, duro  
y exento de encogimiento, con una densidad de 32 g/l. La  
270 estabilidad de forma frente al calor, según Martens, as  
ciende a 140 $^{\circ}$  C.

Ejemplo de comparación la

Si se procede como en el ejemplo 1 $^{\circ}$ , pero sin agre  
gar bis-(2-metilfenil-3-isocianato)-uretdiona, entonces el  
275 plástico celular posee una estabilidad de forma frente al  
calor de tan sólo 100 $^{\circ}$  C.

Ejemplo de comparación lb

Si como en el ejemplo 1 $^{\circ}$  se utiliza, en lugar de  
la uretdiona, la misma cantidad de tolueno-2,6-diisociana  
280 to, entonces se obtiene, en un tiempo de subida más largo,



un cuerpo de plástico celular inservible, que se encoge y es pegajoso por fuera.

Ejemplo de comparación 1º

285 Si como en el ejemplo 1º se emplean, en lugar de la uretdiona, 2,2 partes de tolueno-diisocianato, entonces el tiempo de subida se prolonga hasta 5 minutos, el cuerpo de plástico celular no deja de ser pegajoso hasta al cabo de unas cuantas horas, y su estabilidad de forma frente al calor asciende tan sólo a 85º C.

290 Ejemplo 2º

En 810 partes de resina epoxídica se disuelven, bajo calentamiento a 140º C, 90 partes de novolaca de cresol. Después de enfriar a temperatura ambiente, se agregan 10 - partes de aceite de silicona y 150 partes de triclorofluorometano, incorporándose seguidamente, agitando, 100 partes de bis-(2-metilfenil-3-isocianato)-uretdiona, con un tamaño de partícula de 10 - 30  $\mu$ . La preparación se mezcla a - 25º C, en el transcurso de un minuto, con una solución de endurecedor a base de 6 partes de  $BF_3$  x o-cloranilina en - 30 partes de ácido vinilfosfónico, y se vierte en un molde. La espuma ha alcanzado al cabo de 6 minutos su plena altura, y después de 5 minutos ya no se pega. Se obtiene un bloque de plástico celular homogéneo, de poros finos, con una densidad de 29,1 g/l. Las células están cerradas en un 80 %.

305 La resistencia a la presión del plástico celular asciende a



2,0 cp/cm<sup>2</sup>, y su estabilidad de forma frente al calor, a 173° C.

Ejemplo 3º

310 Si se procede de la manera descrita en el ejemplo 2º, pero empleando una novolaca de 4,4-difenilol-2,2-propano en lugar del cresol, entonces la estabilidad de forma frente al calor asciende a 150° C.

Ejemplo de comparación 3a:

315 Si se procede de la manera descrita en el ejemplo 3º, si bien sin agregar la uretdiona, entonces la estabilidad de forma frente al calor es de 119° C.

Ejemplo 4º

320 En 810 partes de resina epoxídica se disuelven, bajo calentamiento a 130° C, 90 partes de novolaca de 4,4'-difenilol-2,2-propano. Después de enfriar a temperatura ambiente, se agregan 10 partes de aceite de silicona y 150 - partes de triclorofluorometano, así como 100 partes de naftalin-1,5-diisocianato con un tamaño de partícula de 20 a 50 µ. La preparación se espuma empleando la misma cantidad de endurecedor que en el ejemplo 2º. El bloque de espuma  
325 obtenido posee una estabilidad de forma frente al calor de 175° C.

Ejemplo de comparación 4a

330 Si se procede de la manera descrita en el ejemplo 4º, pero empleando naftalin-1,5-diisocianato en un tamaño



de partícula de 400 a 1000/μ, entonces la estabilidad de forma frente al calor es de 120° C, de manera similar al ejemplo de comparación 3a.

335 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 28 de Marzo de 1.968, con el número P 17 70 507.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S  
= = = = =

340 1.) Un procedimiento para la obtención de plásticos celulares a partir de compuestos epoxídicos con más de un grupo epoxi en la molécula, bajo adición de di y poliisocianatos, reguladores de poros, agentes porógenos líquidos y, eventualmente, polifenoles, mediante endurecimiento con ayuda  
345 de ácidos de Lewis y/o compuestos fosfóricos ácidos, caracterizado porque a la mezcla a espumar se le agregan diisocianatos o poliisocianatos difícilmente solubles en ella a temperatura ambiente, eventualmente encubiertos, con puntos de fusión de por encima de 40° C, con preferencia de por encima de 80° C, y con un tamaño de partícula inferior a 400/μ, en forma dispersa.

2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse isocianatos encubiertos con fenoles o a través de grupos de uretdiona.

355 3.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, ca...



racterizado por emplearse isocianatos envueltos en parafina o polímeros.

360 4.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque como endurecedores se emplean ácidos de Lewis en combinación con compuestos fosfóricos que contienen grupos POH y/o POP.

365 5.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque como isocianatos se emplean naptalin-1,5-diisocianato y/o bis-(2-metilfenil-3-isocianato)-uretdiona.

370 6.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polifenoles se emplean los productos de la reacción de fenoles mono y polinucleares, mono o polivalentes, con formaldehido, conocidos como novolacas, tales como fenol, cresol, resorcinol ó 4,4'-dioxidi fenil-2,2-propano.

7.) "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE DE RESINA EPOXIDICA".

Esta Memoria consta de 16 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Mayo de 1.969