

414715



P - 54.185

U.S. Ser.Nos. 253.144 y  
344.694

*F.C. 28 - XI - 75*

Memoria descriptiva

Int. Cl.: <i>C08G // E04B</i>
-------------------------------

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 100 West Tenth Street, Wilmington,  
Delaware, Estados Unidos de América,  
con oficina en 200 Bush Street,  
San Francisco, California, Estados  
Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA  
ESPUMA A BASE DE AZUFRE"  
(Clase Internacional C08g)

18.6.73

414715



FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Campo de la Invención

5 Esta solicitud de patente está orientada a materiales alveolares rígidos o semi-rígidos que contienen azufre, los cuales son particularmente adecuados para uso en aplicaciones para edificios, particularmente en los casos en que se desean propiedades aislantes.

10 En el pasado, se ha hecho cierto uso de materiales alveolares rígidos o "espumas" en aplicaciones en las que se deseaban características de aislamiento y absorción acústica. En general, los materiales que tenían suficiente solidez para uso en aplicaciones tales como construcción de edificios y de pavimentos, etc., estaban constituidos por resinas sintéticas alveolares tales como poliuretanos, 15 poliestirenos, etc. Si bien estos materiales han sido utilizados satisfactoriamente en muchas aplicaciones, su utilización en gran escala en la construcción se ha visto limitada debido al coste relativamente alto de los poliuretanos y al hecho de que no se ha encontrado ningún método satisfactorio para la producción in situ del poliestireno. Por consiguiente, es deseable que se proporcionen espumas rígidas que tengan un coste bajo y que se puedan producir fácilmente en el lugar de su utilización.

20 Los intentos realizados para incorporar azufre, 25 materia prima de fácil adquisición y bajo coste, en formula

414715



ciones de espuma rígidas, no han dado resultado totalmente satisfactorio debido a las dificultades para producir espumas estables sin sulfuro de hidrógeno, cuya utilización da como resultado la presencia de olor persistente en los materiales acabados. Por esta razón, es sumamente deseable que se puedan producir espumas rígidas que son económicas debido a la incorporación de cantidades sustanciales de azufre y que, debido a que no se emplea ni se forma cantidad alguna de sulfuro de hidrógeno en la generación de la espuma, son relativamente inodoras y poseen cualidades ventajosas iguales a otras espumas tales como las basadas en formulaciones de resinas sintéticas costosas. Estas cualidades incluyen ligereza de peso combinada con alta solidez y propiedades satisfactorias de aislamiento y de resistencia a la humedad. Adicionalmente, las composiciones deberían ser difícilmente inflamables y deberían ser resistentes al ataque producido por la mayoría de los disolventes orgánicos.

#### Descripción de la Técnica Anterior

La condensación de azufre con fenol ha sido descrita por Wegler, Kuehle, y Schaefer en un artículo titulado "Recent Methods of Preparatory Organic Chemistry, Reactions of Sulfur with Aromatic and Aliphatic Compounds" ("Métodos Recientes de Química Orgánica Preparativa. Reacciones del Azufre con Compuestos Aromáticos y Alifáticos"), Angew. Chem., Vol. 70, Núm. 12, págs. 351-67 (junio de 1958).

414715



Se hacían reaccionar aproximadamente 3 partes de fenol con 1 parte de azufre en presencia de agua y NaOH.

5 La Patente de los EE.UU. 3.494.966 describe la producción de polialcoholes fenólicos en los que los anillos sustituidos con hidroxilo están unidos por puentes de azufre que tienen preferiblemente menos de aproximadamente 2 átomos de azufre y en los cuales al menos el 60% de la totalidad de los enlaces -S-C de los grupos fenil-sulfuro se encuentran en posición orto con respecto a al menos  
10 un grupo hidroxilo por cada anillo aromático sustituido con hidroxilo.

Las Patentes de Canadá 879.722 y 879.723 describen métodos de formación de fenol-polisulfuros útiles para conversión en mercapto-fenoles por reacción de fenol y azufre en presencia de catalizadores del tipo Friedel-Crafts.  
15

La Patente de los EE.UU. 3.337.355 describe un procedimiento para la producción de azufre alveolar sólido calentando el azufre a temperatura superior a su punto de fusión, mezclando un agente estabilizador con el azufre fundido, mezclando un agente de aumento de viscosidad con  
20 el azufre fundido, formando burbujas en el azufre fundido, y enfriando el mismo por debajo de su punto de fusión.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha encontrado ahora que se pueden producir materiales alveolares rígidos excelentes por conversión en es  
25

414715



5 puma de compuestos aromáticos que contienen puentes de polisulfuro obtenidos poniendo en contacto azufre elemental a temperaturas elevadas con ciertos compuestos aromáticos carbocíclicos sustituidos o ciertos compuestos aromáticos heterocíclicos sustituidos. Las espumas alveolares se producen haciendo reaccionar un mol del compuesto aromático carbocíclico o heterocíclico que contiene al menos un grupo funcional de la clase -OH ó -NHR, donde R es H ó alcohol inferior, con al menos 2 moles de azufre fundido para formar un polisulfuro aromático. Este material se reticula en estado de fusión con un compuesto que tiene al menos 2 puntos reactivos capaces de reaccionar con el grupo -OH ó -NHR presente en el polisulfuro.

15 Un sistema reactivo capaz de generar  $CO_2$  ó  $COS$  in situ se introduce en el producto mientras que el mismo se encuentra todavía en estado de fusión y antes de que se complete la reacción de reticulación, para convertir el material en espuma. El material se enfría después a la temperatura ambiente, formando una espuma alveolar.

20 Como ejemplos de los agentes de reticulación que se pueden emplear para efectuar la reticulación de los materiales de polisulfuro aromático por reacción con sus grupos funcionales, se pueden citar los poliepóxidos, en particular diepóxidos de los tipos empleados en la fabricación de resinas epoxídicas, y los poliisocianatos o isotiociana-

25

414715



tos. Así, los epóxidos incluyen los prepolímeros de resina epoxídica preparados por reacción de bisfenol A con epíclorhidrina.

5 El sistema reactivo de producción de gas que se introduce durante la reticulación puede comprender una combinación de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, etc., con un carbonato tal como carbonato de sodio o de calcio, etc., o un bicarbonato tal como bicarbonato de sodio o de potasio. Puede utilizarse un ácido orgánico típico, más débil, tal como los ácidos acético, propiónico, benzoico, etc., con los bicarbonatos para generación in situ de CO<sub>2</sub>. No obstante, cuando se emplea un poliisocianato como agente de reticulación y se introduce en presencia de un ácido, posee la ventaja de generar el CO<sub>2</sub> necesario para la formación de la espuma al mismo tiempo que produce la reticulación del polisulfuro. Adicionalmente, cuando se emplean ácidos carboxílicos orgánicos particulares que se describirán, y se introducen en la mezcla de polisulfuro fundida, la incorporación de cantidades sustanciales de los ácidos en la estructura de polisulfuro da como resultado, cuando se añade poliisocianato, una reticulación adicional, usualmente por formación de poliamidas como consecuencia de la reacción de los grupos isocianato y ácido, con generación concomitante de CO<sub>2</sub> in situ que favorece la formación de una estructura alveolar fina y tupida en el producto resul

10

15

20

25

414715



tante.

La reticulación de tipo poliamida es, por supuesto, además de la formación de enlaces de poliuretano o de poliurea, el resultado de la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo o amino presentes en los anillos aromáticos. Pueden emplearse como sustancias reaccionantes isotiocianatos de manera análoga con la misma efectividad. Cuando se emplean los isotiocianatos, el gas desprendido es COS.

En la fabricación de los productos alveolares, además de los componentes básicos descritos, se pueden emplear también azufre adicional hasta varias veces el peso del polisulfuro aromático, agentes estabilizadores útiles en ocasiones cuando se emplea azufre adicional, agentes tensoactivos, y polisulfuros alifáticos que imparten flexibilidad a las espumas.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Lo que sigue ilustra la preparación de productos preferidos que constituyen ejemplos de las espumas obtenidas.

El compuesto aromático contiene desde aproximadamente 4 a 24 átomos de carbono; en el caso de un compuesto carbocíclico tiene una energía de estabilización (E.E.) de al menos 20 Kcal/mol, y en el caso de un compuesto heterocíclico tiene una energía de estabilización de al menos 10

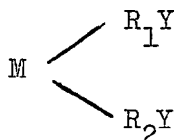
414715



Kcal/mol. El compuesto aromático está sustituido por al me-  
nos uno, y preferiblemente de 1 a 4, grupos de la fórmula  
-OH ó -NHR, en la que R es hidrógeno o alcoholo de 1 a 6  
átomos de carbono. Los compuestos aromáticos contendrán al  
5 menos dos y preferiblemente al menos tres hidrógenos de an-  
llo por molécula. Desde aproximadamente 0,5A a 50A partes  
de azufre elemental, preferiblemente aproximadamente 2A a  
9A partes, se pondrán en contacto con cada parte del com-  
puesto aromático, siendo A un número igual al número medio  
10 de grupos -OH ó -NHR en el compuesto aromático sobre una ba-  
se molar. La mezcla se calienta durante un período compren-  
dido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 horas a una  
temperatura superior a aproximadamente 120°C, preferiblemen-  
te desde aproximadamente 120° a 250°C, para formar un precu-  
15 sor de la espuma de polisulfuro poliaromático (P.E.). La for-  
mación de la espuma se lleva a cabo de la manera siguiente.  
El producto que contiene puentes de polisulfuro se pone en  
contacto a una temperatura comprendida entre aproximadamente  
100° y 200°C con desde aproximadamente 0,002 a 0,50, preferi-  
20 blemente de 0,005 a 0,15, equivalentes de ácido por cada 100  
g del precursor de espuma, de un compuesto de carácter ácido  
de uno de los tipos siguientes:

(1) Acidos de la fórmula

25





en la cual Y es  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ ;  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{OH}$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-\text{OH}$ , donde J es H o alcohi

5 lo de 1 a 6 átomos de carbono;  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-\text{OH}$ , donde L es H, hidro-

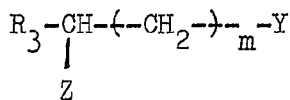
carbilo de 1 a 18 átomos de carbono, o es un grupo igual al otro grupo unido directamente al átomo de fósforo a través de un enlace carbono-fósforo;

10  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{B}-\text{OH}$ , donde J es como se ha definido anteriormente; o  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{B}-\text{OH}$ ,

donde Q es H, hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono, o es un grupo igual al otro grupo unido directamente al átomo de boro a través de un enlace carbono-boro;  $R_1$  y  $R_2$  son radicales hidrocarbureados divalentes de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos por hasta dos grupos halógeno, hidroxilo, o mercapto por radical y pueden contener de 1 a 3 grupos vinileno o etinileno por radical, M es O,  $S_f$  ó

15  $\text{--}(\text{--CH}_2\text{--})\text{--}_f$ , f es un número entero comprendido entre 1 y 10, y la suma de los átomos de carbono en  $R_1$  y  $R_2$  está comprendida entre 2 y 18.

(2) Acidos de la fórmula



25

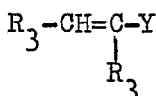
414715



5 en la cual Y es como se ha descrito anteriormente,  $R_3$  es H ó un radical hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono que puede estar sustituido por hasta dos grupos halógeno, hidro- xilo, o mercapto y puede contener de 1 a 3 grupos vinileno o etinileno, Z es un grupo hidroxilo, halógeno, o mercapto, ó H cuando m es mayor que 0, m es un número entero comprendido entre 0 y 18, y la suma de los átomos de carbono en  $R_3$  y  $-(CH_2)_m-$  está comprendida entre 1 y 19.

10 (3) Oligómeros de adición constituidos por 2 a 5 unidades de los ácidos insaturados de (2).

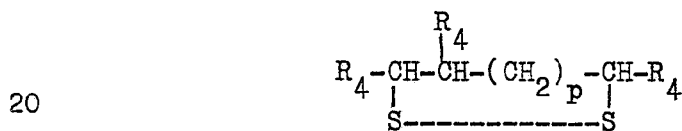
(4) Acidos insaturados de la fórmula



en la cual  $R_3$  e Y son como se ha definido previamente.

15 (5) Oligómeros de adición constituidos por 2 a 5 unidades de los ácidos de (4).

(6) Acidos heterocíclicos de la fórmula



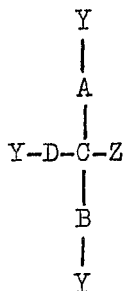
25 en la cual  $R_4$  es H, Y como se ha definido previamente, un radical hidrocarburado alifático de 1 a 10 átomos de carbono, o un radical hidrocarburado alifático de 1 a 10 átomos de carbono sustituido con el grupo ácido Y como se ha defini



do previamente, donde al menos un grupo  $R_4$  es un radical carboxilo o un radical hidrocarburado alifático sustituido, y donde p es 1 ó 2.

5 (7) Acidos polibásicos parcialmente esterificados que pueden contener un grupo hidroxilo, mercapto, carboxi, vinileno o etinileno, y tienen un peso equivalente de ácido (peso molecular dividido por el número de grupos ácidos libres) comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 100 a aproximadamente 1000.

10 (8) Acidos de la fórmula



15

20 en la cual Y es como se ha definido previamente, A, B, y D son independientemente  $C_n H_m (R_{11})_p (R_{12})_q$ , n es un número entero comprendido entre 0 y 5, p es un número entero comprendido entre 0 y 2, q es un número entero comprendido entre 0 y 1,  $R_{11}$  es alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, Z es H, OH, ó SH, m es un número entero igual a o menor que  $2n-p-q$ ,  $R_{12}$  es OH ó SH, y en al menos 2 de A, B y D, n es igual a o mayor que 1.

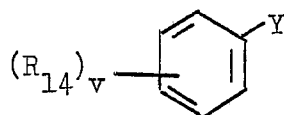
25

414715



(9) Acidos de la fórmula  $R_{13}Y$ , en la cual Y es como se ha definido previamente y  $R_{13}$  es un grupo hidrocarburado de 3 a 24 átomos de carbono donde Y está unido a  $R_{13}$  a través de un grupo alicíclico de 3 a 12 átomos de carbono.

5 (10) Acidos de la fórmula



10 en la cual Y es como se ha definido previamente,  $R_{14}$  es SH, un radical hidrocarburado alifático de 2 a 24 átomos de carbono, o un radical hidrocarburado cicloalifático de 5 a 20 átomos de carbono, y v es un número entero comprendido entre 1 y 5.

15 Esta reacción se completa generalmente en un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 minuto y 10 horas, usualmente entre 5 minutos y una hora. El producto formado se denomina precursor de espuma modificado (PEM). Pueden emplearse altas proporciones de ácido dentro del intervalo especificado para preparar un concentrado que pueda diluirse después con azufre adicional, y continuarse el procedimiento de formación de la espuma.

20 Este material se convierte luego en espuma mezclándolo con un compuesto de la fórmula  $R_5(NCX)_n$  en la cual  $R_5$  es un radical orgánico polivalente, X es un chalcógeno que

18.6.73

414715

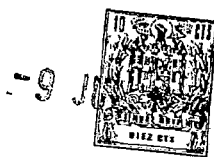


5 tiene un peso molecular menor de 33, y n es un número ente  
ro que vale como mínimo 2, y dejando que la mezcla se en-  
fríe por debajo de su punto de reblandecimiento. El isocia-  
nato se emplea en cantidad suficiente para proporcionar un  
número de grupos isocianato suficiente para reaccionar con  
al menos el 10%, preferiblemente el 50% y más preferible-  
mente con aproximadamente el 100% de los grupos ácidos pre-  
sentes. En aquellas mezclas que tengan grupos funcionales  
que sean más reactivos que los grupos carboxilo, por ejem-  
plo los grupos hidroxilo y amino alifáticos, debe añadirse  
un número suficiente de grupos isocianato para reaccionar  
con la totalidad de los grupos más reactivos, más el núme-  
ro adicional suficiente para reaccionar con el número requie-  
rido de grupos carboxilo. Puede emplearse isocianato adicio-  
15 nal para reaccionar con los grupos funcionales menos reacti-  
vos que el grupo carboxilo, pero se prefiere no emplear un  
exceso de isocianato sobre el requerido por todos los grupos  
funcionales presentes.

#### EMPLEO DE AZUFRE ADICIONAL

20 En otra realización de la invención, se puede mez-  
clar azufre elemental adicional con el producto de la reac-  
ción compuesto aromático-azufre, antes o después de la adi-  
ción del ácido. Esta cantidad adicional de azufre, que pue-  
de emplearse en cantidades de hasta la cantidad que propor-  
25 cione no más de aproximadamente 50 partes de azufre total

414715



por cada parte del compuesto aromático, no precisa ser puesta en contacto con el producto durante un período largo de tiempo como en el caso de la reacción entre el compuesto aromático original y el azufre, y por tanto se puede añadir al producto de la reacción en forma sólida o en forma fundida, después de lo cual se puede mezclar a fondo, pudiendo luego incorporarse el ácido a la mezcla resultante. Alternativamente, puede incorporarse por mezclado después de la reacción del ácido con el producto de la reacción aromático-azufre. Cuando se emplea esta cantidad adicional de azufre elemental, es preferible, dependiendo de la viscosidad final, emplear un agente estabilizador en la composición. Aquellas composiciones que tienen una viscosidad baja se mejoran sustancialmente por la adición de un agente estabilizador. La viscosidad final depende de la naturaleza del ácido empleado. Aquellos ácidos que conducen a un alto grado de reticulación, dan productos de alta viscosidad. Tales ácidos son (1) aquéllos que tienen grupos funcionales múltiples además del grupo ácido y (2) los ácidos insaturados, p.ej., ácido acrílico.

Por cada 100 g de azufre adicional añadido al precursor de espuma, tienen que añadirse desde aproximadamente 0,002 a 0,50 equivalentes de ácido adicional. Para la mayor parte de las espumas, bastará añadir de 0,005 a 0,15 equivalentes.

414715

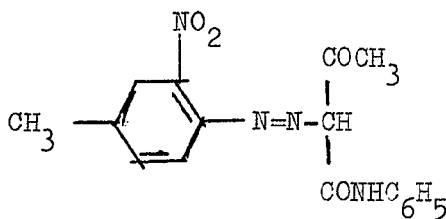
-9



La cantidad de agente estabilizador a emplear es tá comprendida entre 0 y 25%, preferiblemente entre 0 y 10%, en peso, basada en el total de azufre y compuesto aro mático presente.

5 El agente estabilizador es un material inerte fi  
namente dividido que tiene partículas individuales de for-  
ma semejante a placas. Ejemplos de agentes estabilizadores  
son mica molida, pigmento de aluminio, aquellas arcillas  
que tienen partículas semejantes a placas tales como algu-  
10 nos caolines o arcillas de porcelana, aquellos talcos que  
tienen partículas en forma de placas, aquellas arenas que  
tienen partículas en forma de placas tales como ciertos  
óxidos de silicio, y pigmentos orgánicos en forma de placas  
tales como el vendido bajo el nombre comercial de Amarillo  
15 Permanente que es el producto de copulación entre p-nitro  
anilina diazotada y acetoacetanilida, y el vendido bajo el  
nombre comercial de Amarillo Hansa G que tiene la fórmula  
general:

20



25

Puede utilizarse un solo agente estabilizador, o  
una combinación de los mismos. Los agentes estabilizadores

414715



se describen en la Patente de los EE.UU. Núm. 3.337.355, que se ha mencionado con anterioridad.

Al decir que el agente estabilizador debe ser inerte, quiere darse a entender que el mismo no reaccionará con el azufre, el compuesto arílico, etc., en tal grado que llegue a descomponer la estructura o a impedir la formación de burbujas en el interior del material. Además, se pueden utilizar cargas inertes tales como fibra de vidrio para reforzar las propiedades de la espuma o reducir el coste.

#### LOS COMPUESTOS AROMATICOS

Ejemplos de compuestos aromáticos adecuados que pueden emplearse incluyen aquellos compuestos que tienen una energía de estabilización (E.E.) de al menos aproximadamente 20 kcal/mol para los compuestos carbocíclicos, y de al menos aproximadamente 10 kcal/mol en el caso de los heterocíclicos. La energía de estabilización se define como la diferencia en calor de combustión entre el compuesto aromático y la cantidad calculada para el compuesto hipotético correspondiente considerado sin referencia a su carácter aromático. Así, el calor real de combustión del benceno se compara con el calculado para el compuesto hipotético 1,3,5-ciclohexatrieno.

Ejemplos de compuestos carbocíclicos aromáticos adecuados que se pueden emplear incluyen aquellos compuestos



en los que el núcleo es benceno, tolueno, bifenilo, bifenileno, naftaleno, azuleno, sulfuro de difenilo, éter difenilico, trifenilamina, difenilmetano, dimetil-difenilmetano, etc. Cada núcleo puede estar sustituido con uno a tres, preferiblemente no más de uno, grupos hidroxilo, amino o amino secundario por cada anillo aromático.

Ejemplos de compuestos adecuados de este tipo incluyen fenol, resorcina, p,p'-dihidroxidifenilo, anilina, 4-mercaptofenol, p-hidroxianilina, etc.

En el caso de los compuestos heterocíclicos, éstos pueden incluir aquellos compuestos que tienen como núcleos unidades monocíclicas o policíclicas y pueden contener, por ejemplo, un anillo heterocíclico y un anillo carbocíclico así como anillos heterocíclicos mixtos. Los heteroátomos que pueden estar presentes incluyen oxígeno, nitrógeno, y azufre.

Así pues, ejemplos de los núcleos heterocíclicos adecuados (los cuales estarán sustituidos por los grupos hidroxilo o amino requeridos) incluyen furano, tiofurano, pirrol, isopirrol, tiofeno, piridina, indol, quinoleína, escatol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, isoxazol, oxazol, tiazol, isotiazol, 1,2-oxadiazol, 1,2,3,4-oxadiazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3-dioxazol, triazina, p-isoxazina, oxepina, indeno, isoindeno, benzofurano, tionafteno, 2-isobenzazol, benzoxazol, 1,2-benzopirano, cromona, quinoleína, etc. Los

414715

9



núcleos descritos pueden estar sustituidos por grupos alcohilo inferior.

Los compuestos aromáticos preferidos son los materiales carbocíclicos sustituidos por grupos hidroxilo.

5 El más preferido es el fenol.

ACIDOS UTILES COMO MODIFICADORES

Los ácidos útiles en la formación de los productos de espuma de esta invención son aquellos ácidos que son solubles en el precursor de espuma o son líquidos en las condiciones de reacción, esto es, que funden por debajo de 250°C. Se prefiere que los ácidos tengan un punto de ebullición superior a 100°C, preferiblemente superior a 140°C, pero que fundan por debajo de 160°C. Se prefieren los ácidos carboxílicos, y los ácidos se describirán en términos de los ácidos que contienen el grupo carboxilo. Sin embargo, debe entenderse que como los ácidos sulfónicos, fosfónicos, fosfínicos, borónicos, y borínicos son modificadores efectivos, se pueden emplear los homólogos respectivos de cada uno de los ácidos carboxílicos que se describen a continuación. Los ácidos polibásicos de fósforo y boro pueden estar parcialmente esterificados por grupos alcohilo inferiores, p.ej., los de 1 a 6 átomos de carbono. Los ácidos fosfínicos y borínicos pueden contener grupos adicionales como se ha descrito, usualmente el mismo grupo unido directamente a los respectivos átomos de fósforo o

10  
15  
20  
25



de boro.

Los ácidos carboxílicos del primer tipo incluyen ácidos alifáticos dicarboxílicos tales como los ácidos glu-  
tárico, pimélico, adípico, azelaico, etc., ácidos de enla-  
5 ce oxo tales como el ácido diglicólico y ácidos que contie-  
nen enlaces tio y ditio. Ejemplos de los di-ácidos que con-  
tienen enlaces tio incluyen los ácidos tiodipropiónico,  
tiodibutanoico, tiodipentanoico, tiodihexanoico, etc. Ejem-  
plos de los ácidos ditiodicarboxílicos incluyen los ácidos  
10 ditiodiglicólico, ditiodipropiónico, ditiodibutanoico, di-  
tiodipentanoico, ditiodihexanoico, ditiodibenzoico, etc.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados ade-  
cuados de los tipos (2) y (4) que se pueden emplear inclu-  
yen ácidos alquenoicos tales como los ácidos acrílico,  
15 2-cloroacrílico, metacrílico, propargílico, crotónico, pen-  
tenoico, hexenoico, oleico,  $\Delta^{9,10}$ -decilénico, palmitolei-  
co, linoleico, linolénico, eleosteárico, parinárico, toríri-  
co, etc., y materiales sustituidos con grupos aromáticos ta-  
les como ácido cinámico, ácido  $\alpha$ -fenilcrotónico, etc.

20 Los oligómeros de adición de estos ácidos (tipos  
3 y 5) que se pueden emplear adecuadamente incluyen mate-  
riales tales como los dímeros y trímeros, etc., de ácido  
oleico, de ácido linoleico, y de ácidos grasos de aceite de  
resina que se preparan por adición en el enlace doble y han  
25 encontrado uso previamente en la modificación de resinas

414715

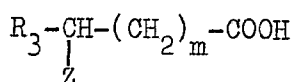


alquídicas. Materiales de este tipo se describen en Fatty Acids and Their Industrial Applications ("Acidos Grasos y Sus Aplicaciones Industriales"), editado por E. Scott Patteson, Marcel Dekker, Inc., 1968.

5 Pueden utilizarse también oligómeros de adición de los ácidos del tipo (4) los cuales son ácido acrílico o ácidos acrílicos sustituidos (tipo 5).

Ejemplos de otros ácidos carboxílicos adecuados del tipo (2) que tienen la fórmula general:

10



15

que se pueden emplear en este procedimiento incluyen los ácidos que contienen halógenos tales como los ácidos cloroacético, bromoacético,  $\alpha$ -cloropropiónico,  $\beta$ -cloropropiónico, etc., ácidos que contienen grupos hidroxilo tales como los ácidos glicólico y láctico, etc., y ácidos sustituidos con grupos mercapto tales como ácido  $\alpha$ -mercapto-acético, ácido  $\beta$ -mercapto-propiónico, ácidos mercapto-butanoicos, ácidos mercapto-pentanoicos, ácido 6,8-dimercapto-octanoico, etc.

20

25

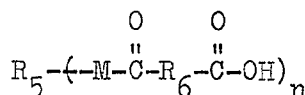
Ejemplos de ácidos del tipo (6) que contienen una estructura ditio-cíclica incluyen ácido 1,2-ditiolano-4-carboxílico, ácido 1,2-ditiano-3,6-dicarboxílico, ácido 6,8-tióctico, etc. y, por supuesto, los ácidos homólogos que contienen grupos sulfónicos o átomos de fósforo o de boro.

414715



Ejemplos de compuestos adecuados del tipo (7) (empleando los ácidos carboxílicos como ejemplos) se ilustran como sigue:

5 1) Hemi-ésteres de ácidos dibásicos que tienen la fórmula

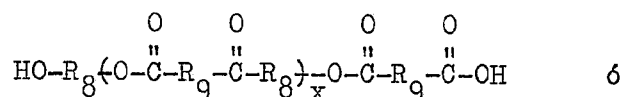


10 en la que  $R_5$  es un grupo hidrocarburado que tiene una valencia igual a  $n$  y de 1 a 150 átomos de carbono o un grupo poliéter que tiene de 4 a 150 átomos de carbono, comprendiendo dicho poliéter unidades monómeras de 2 a 12 átomos de carbono, y en el que  $R_5$  puede estar sustituido por hasta aproximadamente 6 grupos hidroxilo o mercapto;  $M$  es  $N-R_7$ ,  $S$  ó  $O$ ;  $n$  es un número entero comprendido entre 1 y 3 cuando  $R_5$  tiene 1 átomo de carbono y  $n$  es un número entero comprendido entre 15 1 y 5 cuando  $R_5$  tiene 2 o más átomos de carbono;  $R_6$  es un di-radical hidrocarburado que tiene de 2 a 24 átomos de carbono y puede estar sustituido con de 1 a 2 grupos hidroxilo o mercapto; y  $R_7$  es  $H$  o un grupo alcoholilo de 1 a 4 átomos de 20 carbono.

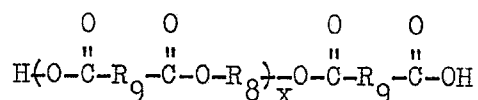
2) Poliésteres terminados en mono- o di-ácido, formados por la reacción de uno o más ácidos dibásicos con uno o más glicoles, teniendo dichos poliésteres la fórmula:

414715

-9



5

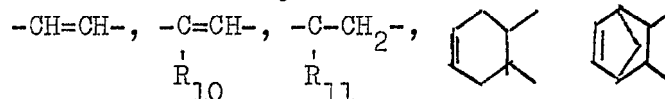


en las cuales  $\text{R}_9$  es un di-radical hidrocarburado o una mezcla de di-radicales que tiene(n) de 2 a 24 átomos de carbono, y  $\text{R}_8$  es un di-radical hidrocarburado o una mezcla de di-radicales que tiene(n) de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo poliéter o una mezcla de grupos poliéter que tiene(n) de 4 a 24 átomos de carbono, y o bien  $\text{R}_8$  ó  $\text{R}_9$ , o ambos, pueden contener 1 ó 2 grupos vinileno o etinileno; x es un número entero comprendido entre 1 y 50, preferiblemente entre 1 y 20.

Los ésteres ácidos de diácidos pueden prepararse fácilmente por procedimientos conocidos en la técnica. Así, se pueden formar los ésteres ácidos del ácido maleico por monoesterificación catalizada por ácidos del ácido maleico o preferiblemente por la reacción de una cantidad apropiada de anhídrido maleico con un compuesto que contiene grupos hidroxilo o mercapto. Los hemi-ésteres del anhídrido alcohil- o alquenil-succínico se pueden preparar de la misma manera que los hemi-ésteres de los ácidos cíclicos-1,2-dicarboxílicos.



Ejemplos de 1,2-di-radicales insaturados representados por el grupo  $R_6$  incluyen:



5  $\text{CH}_2$   
 y  $-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{R}_{10}}{\text{C}}}-\text{CH}-$ , donde  $R_{10}$  es H o un grupo alcohilo de peso molecular bajo, y  $R_{11}$  es un grupo alqueno de 1 a 22 átomos de carbono. Algunos ácidos típicos útiles como intermediarios en la preparación de semi-ésteres de esta invención  
 10 con los ácidos maleico, fumárico, itacónico, tetrahydroftálico, metil-maleico, etil-maleico, alil-succínico, 2-hexenilsuccínico, 2-eicosenilsuccínico, 2-pentenilsuccínico, y metil-nádico. Por supuesto, los anhídridos correspondientes de los ácidos arriba citados son también intermediarios  
 15 útiles en la preparación de hemi-ésteres.

Los compuestos que contienen grupos hidroxilo o mercapto que se pueden hacer reaccionar con los ácidos dibásicos descritos arriba, pueden seleccionarse de entre las categorías siguientes:

20 (1) Compuestos sustituidos con un solo grupo hidroxilo o mercapto tales como metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etil-hexanol, 2-metil-octanol, 1-nonanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, 2-propen-1-ol, etc.; metanotiol, etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-hexanotiol, etc., y mezclas de los mismos.  
 25

414715



(2) Compuestos sustituidos con más de un grupo hi  
droxilo o mercapto tales como etilén glicol, dietilén gli-  
col, 1,4-butanodiol, 2-buteno-1,4-diol, 2,2-dimetil-1,3-  
-propanodiol, 1,2-propanodiol, glicerina, trimetilol-propa  
5 no, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, sacarosa, manita, sor  
bita, 1,4-di(hidroximetil)ciclohexano, sulfuro de 2,2'-dihi  
droxi-etilo, etc., 2-mercapto glicerina, 1,2-dimercapto-eta  
no, 1,2-dimercapto-propano, 2,2'-dimercapto-dietiléter,  
1,4-dimercapto-butano, 2-buteno-1,4-ditiol, 1,2-dimercapto-  
10 -hexano, etc. Un polialcohol particularmente útil es un ma  
terial comercialmente asequible que se produce por la conden  
sación de óxido de propileno con trimetilolpropano, Plura-  
col TP-340, que contiene 3 grupos hidroxilo y tiene un peso  
molecular de aproximadamente 300.

(3) Compuestos de tipo poliéster polihidroxilados  
tales como los recomendados generalmente para uso en la pro  
ducción de poliuretano. Tales materiales incluyen poliéster-  
res terminados en hidroxilo y carboxilo tales como los pro-  
ductos de condensación ácido maleico-polialcohol, aceite de  
20 ricino, triglicéridos de ácido ricinoleico y los productos  
de transesterificación de aceite de ricino y glicerina u  
otros polialcoholes como los que se han enumerado arriba.

(4) Compuestos de tipo poliéster polihidroxilados  
tales como los formados por los productos de adición catali  
25 zados por bases de óxidos de alcoholeno (p.ej., óxido de

414715



etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno) con poli  
alcoholes, tales como los que se han enumerado arriba; y  
los poliéteres  $\alpha, \omega$ -dihidroxilados tales como polietilengli  
col, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, polihexa-  
5 metilenglicol, etc.

Los ácidos de poliésteres útiles en la presente  
invención se preparan fácilmente por la reacción de un áci  
do dibásico y un alcohol divalente por los métodos bien co  
nocidos en la técnica de los poliésteres insaturados. Tales  
10 procedimientos se describen en las Patentes de los EE.UU.  
2.195.369, 3.196.131, y 3.197.439.

Los poliésteres terminados en diácido se producen  
utilizando un ligero exceso molar de ácido dibásico en compa  
ración con el compuesto dihidroxilado; en tanto que los po-  
15 liésteres terminados en monoácido se producen utilizando  
cantidades esencialmente iguales en moles de diácido y gli-  
col. La reacción se puede llevar a cabo en ausencia de cata  
lizador, o bien puede emplearse un catalizador ácido. El  
agua de esterificación se elimina por destilación a medida  
20 que se forma.

Los diácidos útiles en este procedimiento inclu-  
yen los ácidos maleico, succínico, adípico, o-ftálico, fumá  
rico, glutárico, alcohilsuccínico, hexenilsuccínico, t-butil-  
-i-ftálico, 1,4-di(carboximetil)ciclohexano, y diglicólico.  
25 Pueden emplearse también mezclas de los diácidos.

414715



Los ácidos carboxílicos que ilustran los triácidos del tipo (8) incluyen ácido cítrico, ácido 2-carboxi-4-hidroxi-4-metil-glutárico, ácido 3-carboximetil-5-mercapto-5-metil-adípico, ácido 4-carboxi-pimélico, ácido 2,3-dimetil-4-carboxietil-subérico, ácido 5-carboxietil-azelaico, y ácido 2-carboxi-sebácico.

Los ácidos del tipo (9) se ilustran por el ácido hexahidrobenczoico (ácido ciclohexano carboxílico), el ácido ciclopentano-carboxílico, carboxi-2,4-ciclopentadieno, carboxi-4-metil-cicloheptano, carboxi-ciclooctano, y carboxi-2,4-dimetil-ciclohexano. Las mezclas de ácidos nafténicos comerciales que contienen porciones sustanciales de derivados alcoholados de ácidos ciclopentano- y ciclohexano-carboxílicos son reactivos adecuados.

Los ácidos del tipo (10) se ilustran por ácidos sustituidos con alcoholo y alqueno tales como ácido etil-benzoico, ácido octadecil-benzoico, y los diversos ácidos sulfónicos del comercio tales como los ácidos alcoholbenceno-sulfónicos, p.ej., el ácido tetradecilbenceno-sulfónico. Son también útiles los ácidos poli-sustituidos tales como los ácidos dialcoholbenceno-sulfónicos y los ácidos dialcoholbenzoicos.

Pueden utilizarse mezclas de los ácidos en la modificación de los polisulfuros aromáticos. Se prefieren los ácidos carboxílicos de cada uno de los tipos. De entre és-



tos, se prefieren los ácidos insaturados de los tipos (1) y (2) arriba descritos, siendo el más preferido el ácido acrílico.

5 Aquellos ácidos dicarboxílicos que tienen los grupos carboxilo en átomos de carbono adyacentes son insatisfactorios debido a que tienden a formar anhídridos o a que son insolubles en la mezcla. Ácidos insatisfactorios incluyen los ácidos fumérico, maleico, y tereftálico.

#### POLISULFUROS ALIFATICOS

10 En otra realización de la invención, una cantidad de polisulfuro orgánico líquido suficiente para impartir flexibilidad a las espumas se incorpora en la mezcla en cualquier punto subsiguiente a la preparación del producto de la reacción compuesto aromático-azufre. El polisulfuro se  
15 , puede emplear en cualquiera de los dos tipos de composiciones previamente descritos -es decir, en aquéllas que no contienen azufre adicional, y en las que sí lo contienen-. Los polisulfuros líquidos se incorporan en cantidades comprendidas entre aproximadamente 5 y 200 por ciento en peso, preferiblemente entre aproximadamente 20 y 100 por ciento en peso,  
20 con relación al producto de la reacción azufre-compuesto aromático.

25 Los polisulfuros líquidos orgánicos que se incorporan al producto de la reacción compuesto aromático-azufre con o sin azufre elemental adicional con objeto de impartir flexi

414715



5 bilidad y resistencia al choque a las espumas incluyen los  
descritos en "Polysulfide Polymers" ("Polímeros de Polisul-  
furos"), E.M. Felles y J.S. Jorczak, Industrial and Engi-  
neering Chemistry, noviembre de 1950, en las páginas 2217-  
10 -23. Así, dichos compuestos son usualmente disulfuros ali-  
fáticos, trisulfuros alifáticos, y tetrasulfuros alifáti-  
cos (usualmente el disulfuro), los cuales se producen por  
la reacción de un polisulfuro de sodio, tal como disulfuro  
de sodio, etc., con un dihalogenuro orgánico, usualmente  
15 un dihalogenuro alifático. Entre los halogenuros que se han  
empleado se encuentran el dicloruro de metileno, dicloruro  
de etileno, dicloruro de propileno, diclorhidrina de la gli-  
cerina, epiclorhidrina, éter dicloroetílico, diclorometil-  
-formal, dicloroetil-formal, y dicloruro de triglicol. Las  
20 sustancias reaccionantes pueden incluir pequeñas cantida-  
des de halogenuros trifuncionales o tetrafuncionales, la  
presencia de los cuales dará lugar a reticulación y aumen-  
tará la viscosidad de los polímeros resultantes. Usualmen-  
te, se prefiere no más de aproximadamente 10%, preferible-  
mente aproximadamente 2% de reticulación.

Los materiales preferidos son aquéllos que se co-  
nocen con la denominación de polímeros líquidos de polisul-  
furo, vendidos por la Thiokol Corporation bajo las designa-  
ciones LP-2, LP-3, etc. Los polímeros líquidos tienen gene-  
ralmente grupos tioalcohol terminales y pesos moleculares  
25

414715



comprendidos dentro del intervalo que va desde aproximada-  
mente 500 a 10000, usualmente de aproximadamente 1000 a apro-  
ximadamente 8000. Los materiales de polisulfuro se descri-  
ben también como polisulfuros de polialcoholeno, o politio  
5 mercaptanos, o bien, en los casos en que el monómero de di-  
halogenuro es predominantemente éter y/o formal, etc.; po-  
lisulfuros de polioxialcoholeno.

Los polisulfuros se pueden incorporar en cualquier  
punto del procedimiento de preparación de las espumas des-  
pués de la primera etapa (reacción del compuesto aromático  
10 con el azufre) y antes de la adición del poliisocianato o  
poliisotiocianato. Es preferible, sin embargo, que el poli-  
sulfuro se incorpore al precursor de espuma antes de la in-  
troducción del modificador de ácido carboxílico. Además,  
15 se prefiere que se incorpore a la mezcla una cantidad adi-  
cional del modificador, hasta aproximadamente 1 equivalente  
de ácido por mol del polisulfuro. Así, el calentamiento del  
polisulfuro con el precursor de espuma permitirá la incorpo-  
ración de los grupos alifáticos primarios flexibles en las  
20 cadenas más rígidas de compuesto aromático-polisulfuro, im-  
partiendo flexibilidad al producto final.

En otra realización de la invención, además de o  
en lugar de los polisulfuros líquidos se pueden incorporar  
a la mezcla polialcoholes sustancialmente alifáticos de ca-  
25 dena larga, los cuales actuarán como agentes que imparten

414715



flexibilidad. Cuando se emplean los polialcoholes, debería utilizarse isocianato o isotiocianato adicional para reaccionar con los grupos polialcohol. Análogamente, en el caso de los polisulfuros, los grupos sulfhidrilo y cualesquiera otros grupos reactivos presentes tales como hidroxilo, etc., deberían hacerse reaccionar con suficiente isocianato para asegurar una reacción completa.

La adición de los agentes que imparten flexibilidad es importante en tales casos en los que la espuma puede verse sometida a choques físicos, tales como en el aislamiento bajo el pavimento y en la protección y aislamiento de objetos móviles.

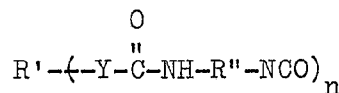
#### LOS POLIISOCIANATOS

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden emplear incluyen materiales aromáticos y alifáticos, así como materiales heterocíclicos. Ejemplos de materiales aromáticos adecuados incluyen 2,4-diisocianato de tolileno, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 2,6-diisocianato de tolileno, polimetilen-polifenil-isocianato (material polímero fabricado por Upjohn), diisocianato de bitolileno, diisocianato de dianisideno, diisocianato de trifenilmetano, y 3,3'-dicloro-4,4'-difenilen-diisocianato. Los materiales alifáticos y cicloalifáticos que se pueden emplear incluyen materiales tales como diisocianato de etileno, diisocianato de etilideno, 1,2-diisocianato de propileno, 1,2-diisocianato de ci-



clohexileno, etc. Pueden emplearse los análogos de isotiocianato de estos materiales, ejemplos de los cuales incluyen diisotiocianato de etilideno, 1,2-diisotiocianato de butileno, y diisotiocianato de para-fenileno.

5 Otro tipo de poliisocianato útil para esta invención es el de los denominados aductos prepolímeros de un compuesto de tipo polihidroxiado, polialcohol, o poli-amino y exceso de poliisocianato. Por ejemplo, el producto de la reacción de un mol de etilenglicol y dos moles de  
10 diisocianato de tolueno. En general, los prepolímeros tienen la fórmula:



en la cual R' es el núcleo de un compuesto polihidroxiado  
15 que tiene n grupos hidroxilo, R'' es un di-radical, Y es O, S, ó NR''', R''' es H o un grupo alcoholo de peso molecular bajo o un grupo arilo, y n tiene un valor de 2 a 6. Compuestos típicos incluyen el producto de reacción de diisocianato de tolueno con dietilenglicol, de p,p'-difenilmetano-diisocianato con trimetilolpropano, de m-xilileno-diisocianato con  
20 decano-1,10-diol, de diisocianato de tolueno con el aducto de trimetilol-propano y óxido de propileno, diisocianato de tolueno con politetrametilenglicol, etc. Los poliisocianatos preferidos son diisocianatos aromáticos que tienen puntos de  
25 ebullición superiores a 130°C y son solubles o líquidos en

414715



las condiciones de la reacción.

PREPARACION DE LA ESPUMA DE POLISULFURO AROMATICO

5 La reacción del material aromático con el azufre  
puede llevarse a cabo en equipo convencional en el que se  
provea agitación adecuada para asegurar el contacto entre  
los reactivos. El tiempo de reacción estará comprendido por  
lo general entre aproximadamente 1 y 24 horas, con preferen  
cia entre aproximadamente 4 y 12 horas. La temperatura du  
rante la reacción se mantiene por encima de aproximadamente  
10 120°C, y preferiblemente entre aproximadamente 140°C y 170°C.  
Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en presencia  
de un catalizador básico, p.ej., hidróxido de sodio o de cal  
cio. Se prefieren los óxidos o hidróxidos de metal alcalino  
o de metal alcalinotérreo. Usualmente, será suficiente em  
15 plear desde aproximadamente 0,05 a 5, con preferencia desde  
0,1 a 2% en peso del catalizador. Antes de añadir el ácido  
carboxílico como se describe a continuación, es preferible  
neutralizar el catalizador básico por adición de un ácido  
inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. No  
20 obstante, el catalizador se puede neutralizar también con  
un exceso de ácido carboxílico.

A continuación de la reacción, el producto puede  
enfriarse y almacenarse para su empleo posterior, o, alter  
nativamente, puede mantenerse en estado de fusión y utili  
25 zarse inmediatamente para la reacción con un ácido en el

414715

-9



mismo recipiente de reacción. La adición del ácido y su  
reacción con el precursor de espuma de poli(sulfuro aromá  
tico) (P.E.) requerirán generalmente desde aproximadamente  
1 minuto a 4 horas, preferiblemente desde aproximadamente  
5 minutos a 2 horas.

De nuevo, este producto (P.E.M.) puede enfriarse  
y almacenarse para su empleo en un momento posterior, o  
bien puede hacerse reaccionar inmediatamente con el poli-  
isocianato o poliisotiocianato orgánico con el fin de produ  
cir un material de estructura alveolar.

La temperatura durante la adición del isocianato  
se mantendrá por regla general entre aproximadamente 100°  
y 180°C, preferiblemente entre 110°C y 140°C. Como la reac  
ción se lleva a cabo cuando el material está fundido y gene  
ralmente por encima de 110°C, no es preciso emplear los ma  
teriales convencionales que se utilizan para acelerar la reac  
ción entre los poliisocianatos y las resinas que contienen  
hidrógeno activo. No obstante, pueden emplearse estos mate  
riales si se desea. La reacción con el isocianato puede ve  
rificarse en el recipiente de reacción original o en otro  
recipiente adecuado desde el cual pueda retirarse la espuma  
por extrusión e introducirse en moldes, sobre cintas trans  
portadoras, etc., antes de enfriar.

#### AGENTES TENSOACTIVOS

Los agentes tensoactivos que se utilizan para es-

414715



5 tabilizar las espumas de material plástico, pueden utilizar  
se en las espumas de esta invención. Estos agentes tensoac-  
tivos empleados corrientemente se describen en Plastic Foams,  
vol. I, C. S. Benning, Interscience Publishers, 1963, en la  
página 183 y en las páginas 488-91, así como en Polyurethane  
Technology, Bruns, Interscience Publishers, 1969, páginas  
50-53.

10 Los más efectivos de los agentes tensoactivos en  
la producción de espuma son las organosiliconas; un ejemplo  
de las cuales es el producto Dow Corning DC 193, que es un  
copolímero silicona-glicol. Otros agentes tensoactivos que  
han sido descritos como útiles en la estabilización de espu-  
mas incluyen fenol alcoholado con diisobutileno, alcohol-  
-sulfonato de sodio, laurilsulfonato de sodio y poli(oxime-  
15 tiltridecil-éter). Puede emplearse desde aproximadamente 0,01  
a 5% en peso del agente tensoactivo.

20 Las espumas de azufre preparadas de acuerdo con  
esta invención se convierten en espuma rápidamente después  
de la adición de los poliisocianatos. Esta es una propiedad  
sumamente deseable para las operaciones industriales conti-  
nuas de producción de espumas, en las cuales se dispone de  
medios para separar continuamente el producto de espuma. En  
algunos casos, y en particular en operaciones de producción  
de espumas por cargas, es deseable que la velocidad de pro-  
25 ducción de espuma sea algo más lenta. Pueden lograrse veloci

414715



dades algo más lentas reduciendo la temperatura, pero esto presenta la desventaja de ocasionar un aumento de la viscosidad, con la dificultad consiguiente en la consecución de un mezclado completo de los ingredientes.

5 Otro método, y preferido, para reducir las velocidades de producción de las estructuras de crema y de espuma se consigue por la adición de pequeñas cantidades de  $P_2S_5$  a la mezcla antes de añadir el poliisocianato. La cantidad de  $P_2S_5$  está basada en la cantidad del compuesto aromático carbocíclico o heterocíclico utilizado en la producción del aducto con azufre. Para retardar la reacción se emplea tanto como 15%, con preferencia aproximadamente 5 a 10% en peso de  $P_2S_5$ .

10 Los ejemplos que siguen ilustran la práctica de esta invención.

#### EJEMPLOS

##### Ejemplo 1 - Preparación del producto de reacción azufre-fenol

15 la. Se introdujeron 2915 g de azufre y 1350 g de fenol más 55 g de NaOH al 50% en 150 ml de agua, en un recipiente de reacción equipado con una unidad de calentamiento y agitador, y calentado con agitación a una temperatura de 110°C. Se desprendió sulfuro de hidrógeno. La temperatura se mantuvo dentro del intervalo de 108 a 112°C durante un período de 22 horas. El fenol que no había reaccionado, y el agua, se eliminaron por destilación a temperatura inferior a 150°C

414715

19



a presión reducida. Se dejó que se enfriase el producto, obteniéndose 3747 g de un material sólido de color canela.

5 lb. Una mezcla de 470 kg de fenol, 19 kg de hidróxido de sodio al 50% y 1000 kg de azufre, se calentó a 135°C con agitación (la agitación se inició tan pronto como el material fue susceptible de agitación). Se continuó la agitación a 135-140°C durante dos horas. Se elevó luego la temperatura a 160°C (por destilación de algo de agua al mismo tiempo). Se continuó la agitación a 160-165°C durante 10 te 6 horas. Se enfrió después a 140°C y se neutralizó con 9 kg de ácido fosfórico al 86%. Se eliminaron agua y fenol residual a vacío a temperatura inferior a 170°C. La pequeña cantidad de sal insoluble se separó por filtración. Se obtuvieron 1300 kg de aducto.

15 Ejemplo 2 - Reducción del ácido ditioldipropiónico con el producto de la reacción fenol-azufre

128 g del producto del Ejemplo 1 a y 200 g de azufre se fundieron en un recipiente provisto de agitador, y se añadieron al material fundido a 140°C 28 g de ácido ditioldipropiónico. Se dejó en agitación la mezcla durante un 20 período de 180 minutos.

Ejemplo 3 - Reacción del diisocianato de toluileno con aducto fenol-azufre modificado

25 43 g del producto del Ejemplo 2 se calentaron con agitación a una temperatura de aproximadamente 110°C. Se añ

414715



dieron 0,6 g del Agente Tensoactivo Dow Corning DC 193. Se añadieron después a la mezcla 6,5 g de 2,4-tolilendiisocianato. Después de ser mezclado rápidamente de modo satisfactorio, se expandió para formar una estructura alveolar. Este material se dejó enfriar a la temperatura ambiente y dió como resultado la formación de un material alveolar resistente y rígido que exhibió una resistencia satisfactoria a la penetración de la humedad. La densidad era aproximadamente de 56 kilogramos por metro cúbico.

10 Ejemplo 4 - Reacción del ácido ditioldipropiónico con el producto de la reacción fenol-azufre

A 500 g del producto del Ejemplo 1b se añadieron, a 140°C, 30 g de ácido ditioldipropiónico. La mezcla se agitó durante 90 minutos a 140-150°C.

15 Ejemplo 5 - Reacción del diisocianato de tolileno con un aducto fenol-azufre modificado

100 g del producto del Ejemplo 4 se calentaron a 120°-125°C. Se añadieron, con agitación, 0,8 g del agente tensoactivo Dow Corning DC 193, Se añadieron después 9,1 g de 2,4-tolileno-diisocianato. La mezcla se homogeneizó perfectamente y se dejó que se transformase en espuma. Se obtuvo una espuma rígida de densidad 128 kilogramos por metro cúbico.

25 Ejemplo 6 - Reacción del aducto fenol-azufre con azufre, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> y talco

414715

9



6a. 4980 g de azufre y 2505 g del producto del Ejemplo 1b se calentaron a 160-165°C, con agitación. Se añadieron después 43,4 g de pentasulfuro de fósforo, y se hizo reaccionar durante 90 minutos.

5                    6b. Se añadieron 340 g de ácido ditioldipropiónico, y se hizo reaccionar a 160-165°C durante 80 minutos. Se agregaron 394 g de talco (Mistron Vapor A), y se mezcló bien.

10                    Ejemplo 7 - Reacción de diisocianato de difenilmetano con precursor de espuma modificado y estabilizado que tiene un exceso de azufre.

15                    A 2000 g del producto del Ejemplo 6 a 140°C, se añadieron 12 g de DC 193 y 200 g de diisocianato de difenilmetano (Mobay Chemical, Mondur MR). Se agitó bien la mezcla y se vertió en un molde. Se obtuvo una espuma rígida y fina, de alvéolos pequeños. Su densidad era de 134,5 kilogramos/m<sup>3</sup>.

20                    Ejemplo 8 - Adición de azufre y P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> al precursor de espuma  
3000 g del producto del Ejemplo 1b, y 6000 g de azufre, junto con 81 g de pentasulfuro de fósforo, se hicieron reaccionar a 160-165°C, con agitación, durante 2 horas. El desprendimiento de sulfuro de hidrógeno cesó al cabo de aproximadamente una hora de reacción.

25                    Ejemplo 9 - Utilización de ácido acrílico como agente modificador

414715

19



5 A 6000 g del producto del Ejemplo 8 a 150°C se añadieron 240 g de ácido acrílico, con agitación. El ácido acrílico se introdujo por medio de una jeringuilla hasta el fondo de la mezcla. La mezcla se agitó a 140-150°C durante 100 minutos. Después de ello, se enfrió a 125-130°C.

10 Se añadieron 58 g de DC 193 y 453 g de diisocianato de difenilmetano. Después que se hubo agitado bien la mezcla, se vertió en un molde y se calentó en una estufa a 130-135°C durante 20 minutos. Se obtuvo una espuma rígida. Su densidad era de 160,2 kilogramos/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 10 - Preparación del producto de la reacción azufre-  
-anilina

15 1000 g de anilina y 4000 g de azufre se calentaron a 180°C con agitación. La mezcla se agitó a 180-240°C durante 20 horas. Se desprendió un total de 200 litros de sulfuro de hidrógeno. La destilación a vacío (1 mm) a temperatura inferior a 150°C eliminó 41 g de anilina sin reaccionar. Las colas, 4655 g de un material de color oscuro (cuando estaba todavía caliente) se obtuvieron como producto.

20 Ejemplo 11 - Reacción de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> con el producto de la reacción  
anilina-azufre

25 200 g del producto del Ejemplo 10 se calentaron con agitación a 145°C. Se añadieron 10 g de pentasulfuro de fósforo, y se hicieron reaccionar a 140-145°C durante 150 minutos. Se desprendió sulfuro de hidrógeno.

414715



Ejemplo 12 - Reacción del ácido ditiopropiónico con el producto de la reacción anilina-azufre

200 g del producto del Ejemplo 11 se calentaron a 165°C con agitación. Se añadieron 12 g de ácido ditiopropiónico. La mezcla se agitó a 160-170°C durante 60 minutos. Se añadieron luego 15,6 g de talco, y se mezcló bien. La temperatura era de 163°C.

Ejemplo 13 - Reacción del diisocianato de difenilmetano con el producto de la reacción anilina-azufre modificado

50 g del producto obtenido a 163°C del Ejemplo 12 se vertieron en un vaso de precipitados de 250 ml. Se añadieron 0,3 g de DC 193 y 3,5 g de diisocianato de difenilmetano. La mezcla se agitó bien. Se convirtió en una espuma hasta alcanzar aproximadamente un volumen de 165 ml.

Ejemplo 14 - Empleo de ácido mercaptopropiónico como agente modificador

14a. 1000 g del producto del Ejemplo 1b y 2000 g de azufre se calentaron a 150-200°C durante cuatro horas (la mayor parte del tiempo a 150°C), con agitación.

14b. A 391 g de 14a, a 130-140°C, se añadieron por porciones y con agitación, 32 g de ácido mercaptopropiónico. Durante la reacción del ácido con la mezcla que contenía azufre se desprendió un gas. Se agitó la mezcla a 140-180°C (la mayor parte del tiempo a 140-150°C) durante

414715

29 J



2 horas.

14c. 85 g de 14b, a 150°C, se vertieron en un vaso de precipitados de 300 ml. Se añadieron luego 7,0 g de diisocianato de difenilmetano. Se agitó la mezcla. Inmediatamente se formó una espuma. Se obtuvo una espuma de baja densidad.

Ejemplo 15 - Empleo de diisocianato de hexametileno como agente formador de espuma

15a. 359 g del producto del Ejemplo 1a se calentaron con 9 g de ácido acrílico a aproximadamente 145°C durante 40 minutos. Se enfrió después a la temperatura ambiente.

15b. 54,5 g del producto de 15a se calentaron de nuevo a 135°C. Se añadieron después 0,2 g de DC 193 y 4,3 g de diisocianato de hexametileno. La mezcla se agitó inmediatamente. Resultó una espuma uniforme.

Ejemplo 16 - Empleo de ácido diglicólico como agente modificador

16a. 50 g del producto del Ejemplo 1b, 100 g de azufre y 4 g de ácido diglicólico se calentaron a 150-165°C durante aproximadamente 2 horas.

16b. 50 g del producto de 16a anterior y 5 g de talco se mezclaron bien a 140°C. Se añadieron después 0,35 g de DC 193 y 2,5 g de diisocianato de difenilmetano. Después que se hubieron mezclado bien los ingredientes, se pro

414715



dujeron 225 ml de una espuma satisfactoria.

Ejemplo 17 - Empleo de ácido cloroacético como agente modificador

5 17a. 100 g del producto del Ejemplo 1b, 200 g de azufre, y 30 g de talco, se agitaron a 160-165°C durante aproximadamente 2 horas.

10 17b. 50 g de 17a se vertieron en un recipiente. Se añadieron 0,35 g de agente tensoactivo de silicona Dow Corning DC 193. Cuando la mezcla alcanzó una temperatura de 140°C, se añadieron 1,4 g de ácido cloroacético y se mezcló bien. Se añadieron 2,5 g de diisocianato de difenilmetano previamente calentado. El contenido del recipiente se mezcló de nuevo cuidadosamente. Se obtuvieron inicialmente 290 ml de espuma, pero ésta sufrió una contracción hasta quedar  
15 un volumen final de 260 ml.

Ejemplo 18 - Preparación de espumas para ensayos físicos

20 Se prepararon espumas por los procedimientos generales descritos arriba empleando un aducto de fenol-azufre, ácido tiodipropiónico, diisocianato de difenilmetano, etc. Estos procedimientos se describen en los Ejemplos 1b, 6a, 6b, y 7. Las cantidades de reactivos utilizadas, y las referencias a los procedimientos empleados se indican en la tabla siguiente:



414715

TABLA I

Cantidades de Reactivos y Productos, Partes en Peso

Procedimiento	Reactivos	18-a	18-b	18-c	18-d	18-e	18-f	18-g
1b	Fenol	1368			470			
	Azufre	2910			1000			
	NaOH (50%)	54,6			19			
	Producto A	3805			1300			
6a	Producto A utilizado	1542		1000	1225	1162	1176	
	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	62		40	28	19	29,4	
	Azufre	3150		4000	2577	3390	2360	
	Acido tioldipropiónico	--		1150	--	--	--	
6b	Producto B							
	Producto B utilizado	2000	2030	4900	All	All	All	
	Acido tioldipropiónico	90	123	50	153	160	110	
	Talco	209	215	490	382	357	370	
7	Producto C							
	Producto C utilizado	1700	1700	3010	2150	1990	2172	1658
	Agente tensoactivo (1)	12	12	13	13,5	13,9	12,5	11,7
	Diiisocianato (2)	149,4	165,6	144	140	132	132,4	99,6

(1) Agente tensoactivo de silicona Dow Corning DC 193

(2) Diiisocianato de difenilmetano

TABLA I

Cantidades de Reactivos y Productos, F

<u>Procedimiento</u>	<u>Reactivos</u>	<u>18-a</u>	<u>18-b</u>	<u>18-c</u>
1b	Fenol	1368		
	Azufre	2910		
	NaOH (50%)	54,6		
	Producto A	3805		
		↓		
	Producto A utilizado	1542		1000
6a	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	62		40
	Azufre	3150		4000
	Acido tioldipropiónico	--		1150
	Producto B			
		↓		
	Producto B utilizado	2000	2030	4900
6b	Acido tioldipropiónico	90	123	50
	Talco	209	215	490
	Producto C			
7	Producto C utilizado	1700	1700	3010
	Agente tensoactivo (1)	12	12	13
	Diisocianato (2)	149,4	165,6	144

(1) Agente tensoactivo de silicona Dow Corning DC 193

(2) Diisocianato de difenilmetano

414715



TABLA I

de Reactivos y Productos, Partes en Peso

	<u>18-a</u>	<u>18-b</u>	<u>18-c</u>	<u>18-d</u>	<u>18-e</u>	<u>18-f</u>	<u>18-g</u>
	1368			470			
	2910			1000			
	54,6			19			
	3805			1300			
	↓		↓		↓		↓
sado	1542		1000	1225	1162	1176	
	62		40	28	19	29,4	
	3150		4000	2577	3390	2360	
único	--		1150	--	--	--	
	↓	↓					
sado	2000	2030	4900	A11	A11	A11	
único	90	123	50	153	160	110	
	209	215	490	382	357	370	
						↓	↓
sado	1700	1700	3010	2150	1990	2172	1658
ro (1)	12	12	13	13,5	13,9	12,5	11,7
	149,4	165,6	144	140	132	132,4	99,6

ma Dow Corning DC 193

o

414715



En la tabla que sigue se dan las características físicas encontradas para las espumas preparadas arriba. Las características determinadas fueron: (1) densidad en kilogramos por metro cúbico, (2) propiedad aislante (factor K) expresada en cal/h/cm<sup>2</sup>/°C/cm, (3) resistencia a la compresión, en kg/cm<sup>2</sup>, para deformación del 10%, y (4) absorción de agua en kilogramos por metro cuadrado. La absorción de agua se midió sumergiendo un bloque de la espuma en agua durante un período de 24 horas y determinando, después de retirarlo, el aumento de peso observado.



29

414715

414715

414715

TABLA II

	18-a	18-b	18-c	18-d	18-e	18-f	18-g
Densidad Kg/m <sup>3</sup>	149,0	112,1	395,6	189,0	211,5	275,5	286,7
Resistencia a la compresión, kg/cm <sup>2</sup>	2,53	--	14,1	3,38	5,28	115	9,71
Factor K	0,335	0,310	--	--	--	--	--
Absorción de agua, Kg/m <sup>2</sup>	0,098	0,244	--	--	0,342	--	--

414715

TABLA II

	<u>18-a</u>	<u>18-b</u>
Densidad Kg/m <sup>3</sup>	149,0	112,1
Resistencia a la compresión, kg/cm <sup>2</sup>	2,53	--
Factor K	0,335	0,310
Absorción de agua, Kg/m <sup>2</sup>	0,098	0,244

18.6.73



414715

TABLA II

<u>18-a</u>	<u>18-b</u>	<u>18-c</u>	<u>18-d</u>	<u>18-e</u>	<u>18-f</u>	<u>18-g</u>
149,0	112,1	395,6	189,0	211,5	275,5	286,7
2,53	--	14,1	3,38	5,28	115	9,71
0,335	0,310	--	--	--	--	--
0,098	0,244	--	--	0,342	--	--

414715



Los ejemplos que siguen describen la preparación de los ácidos con uniones éster del tipo (5) y la preparación de espumas empleando estos materiales como agentes modificadores.

5 Ejemplo 19 - Preparación del hemi-éster de ácido maleico y trialcohol poliéter

Una mezcla de 196 g de anhídrido maleico y 210 g de un trialcohol que tenía un peso molecular de aproximadamente 300 formado por la condensación de óxido de propileno con trimetilolpropano (Wyandotte TP-340), se calentó con  
10 agitación a 150°C. El efecto exotérmico elevó la temperatura hasta un valor máximo de 160°C. Se enfrió rápidamente (en un tiempo de 20 minutos) a 90°C, y se calentó de nuevo gradualmente a 130°C. Se continuó la agitación a 125-130°C  
15 durante una hora. El producto se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido viscoso.

Ejemplo 20 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico y trialcohol poliéter

2763 g del producto del Ejemplo 1b y 58 g de  $P_2S_5$   
20 se hicieron reaccionar, con agitación, a 140-145°C durante 90 minutos, y se enfriaron después a la temperatura ambiente.

Se calentó de nuevo la mezcla a 145°C y se añadieron 5730 g de azufre fundido. El contenido del recipiente se agitó a 140-155°C durante 3 horas.

25 A 1017 g de la mezcla anterior, a 145°C, se añadieron



414715

ron 8,6 g de agente tensoactivo DC-193 (Dow Corning) y 103 g del hemi-éster del Ejemplo 19. La mezcla se agitó durante 2 minutos y se volvió muy viscosa. Se agregaron 358 g de azufre fundido a 140°C y se mezcló bien. Se agregaron inmediatamente 98 g de diisocianato de difenilmetano a 80°C. Se mezcló bien por agitación, y se vertió en un molde. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la espuma rígida de poros uniformes tenía una densidad de 192 kilogramos/m<sup>3</sup>.

5  
10 Ejemplo 21 - Preparación del hemi-éster de ácido maleico-  
-metanol

700 g de anhídrido maleico y 1300 g de metanol se calentaron a reflujo (73°C) con agitación durante 4 horas. El exceso de metanol se expulsó por destilación a vacío. Se obtuvieron 860 g de un producto líquido incoloro. El espectro infrarrojo demostró que la reacción del anhídrido malei  
15 co había sido completa.

Ejemplo 22 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-metanol  
como agente modificador

Una mezcla de 1620 g del producto de 1b y 3252 g de azufre fundido se calentó a 140-150°C durante 4 horas.

A 2000 g de la mezcla anterior a 147°C, con agita  
20 ción, se añadió una mezcla (previamente calentada a 130°C) de 98 g del producto del Ejemplo 19 y 49 g del producto del Ejemplo 21, junto con 19,2 g del agente tensoactivo de sili  
25 cona DC 193. Se continuó la agitación durante 3 minutos más.

414715



Se añadieron después 148 g de diisocianato de difenilmetano. La mezcla se agitó bien, se vertió en un molde y se calentó en una estufa a 120-130°C durante 5 minutos. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se obtuvo una espuma ligera de poros finos, que tenía una densidad de aproximadamente 144 kg/m<sup>3</sup>.

5

Ejemplo 23 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-trialcohol poliéter y ácido ditiopropiónico como agentes modificadores

10

a. 2000 g del producto del Ejemplo 1b, 4000 g de azufre fundido y 44 g de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> se agitaron a 160-165°C durante 3 horas.

15

b. A 2000 g de la mezcla anterior, a 165°C, se añadieron 60 g de ácido ditiopropiónico. Se calentó la mezcla con agitación a 160-165°C durante 1 hora, y se enfrió luego a 140°C. Se añadieron 20 g de talco y 12,5 g de agente tensoactivo de silicona DC-193. Mientras que se continuaba agitando, se añadieron 68 g del producto del Ejemplo 19 (previamente calentado a 135°C). Se continuó la agitación durante 4 minutos. Se añadieron después 203 g de diisocianato de difenilmetano a 140°C, se mezcló bien y se vertió en un molde. La espuma obtenida tenía una densidad de 208 kg/m<sup>3</sup>.

20

Ejemplo 24 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-trialcohol poliéter y ácido ditiopropiónico como agentes modificadores

25



414715

800 g del producto del Ejemplo 1b, 1600 g de azu  
 fre fundido y 14,4 g de  $P_2S_5$  se agitaron a 165-169°C duran  
 te 2 horas. Se añadieron después 72 g de ácido ditiodipro-  
 piónico. Se continuó la agitación a 160-165°C durante 1 ho  
 5 ra. Se enfrió la mezcla a 140°C. Se añadieron 127 g del pro  
 ducto del Ejemplo 19 (previamente calentado a 125°C). Se  
 continuó la agitación a 140-145°C durante 10 minutos. Se  
 añadieron 15 g del agente tensoactivo de silicona DC-193.  
 Se agitó la mezcla durante 5 minutos más. Se añadieron lue  
 10 go 18 g de talco y se mezclaron bien, seguido por la adi  
 ción de 242 g de diisocianato de difenilmetano a 135°C. Des  
 pués de mezclar cuidadosamente, se vertió el producto en  
 un molde y se dejó que se formase la espuma. Se calentó la  
 parte superior de la espuma con una lámpara de rayos infra  
 15 rrojos por espacio de aproximadamente 10 minutos durante la  
 subida de la espuma. La densidad de la espuma fue de 144  
 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 25 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-tri-  
alcohol poliéter y ácido ditiodipropiónico como  
 20 agentes modificadores

- a. 3184 g del producto del Ejemplo 1b, 6368 g de  
 azufre fundido y 64 g de  $P_2S_5$  se agitaron a 160-165°C duran  
 te una hora y media.
- b. A 4272 g de la mezcla anterior a 170°C, con  
 25 agitación, se añadieron 126 g de ácido ditiodipropiónico.

414715

-9



Se continuó la agitación a 160-165°C durante 1 hora. Se en-  
frió luego la mezcla a 142°C y se añadieron 227 g del pro-  
ducto del Ejemplo 19 (previamente calentado a 125°C). Se  
agitó el contenido del recipiente a 141-145°C durante 10  
5 minutos. Se añadieron 32 g de agente tensoactivo de silico-  
na DC-193 y 100 g de talco. Después que la mezcla se agitó  
durante 2 minutos adicionales, se añadieron 425 g de diiso-  
cianato de difenilmetano. Se agitó bien el contenido del re-  
cipiente y se vertió sobre un molde. La parte superior de  
10 la espuma se calentó por espacio de 10 minutos con una lám-  
para de rayos infrarrojos durante la subida de la espuma.  
Se obtuvo una espuma uniforme, de densidad 128 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 26 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-tri-  
alcohol poliéter y ácido ditioldipropiónico co-  
15 mo agentes modificadores con incorporación de  
azufre adicional

A 4500 g de un producto preparado de una manera  
similar a la del Ejemplo 25 a se añadieron 1500 g de azufre.  
Se calentó la mezcla a 160°C y se mantuvo a 160-165°C, con  
20 agitación, durante una hora y media. Se enfrió a 140°C. Se  
añadieron 80 g de agente tensoactivo de silicona DC-193,  
seguidos por 655 g del producto del Ejemplo 19 (previamente  
calentado a 100°C). Se continuó la agitación a 140°C duran-  
te 5 minutos más. Se agregaron 545 g de diisocianato de di-  
25 fenilmetano. Se agitó bien la mezcla, se vertió en un molde



y se calentó en una estufa a 132,2-137,8°C durante 20 minutos. La espuma tenía una densidad de 176 kg/m<sup>3</sup> aproximadamente.

5            Ejemplo 27 - Preparación de hemi-éster de ácido alquenil-succínico-trietilenglicol

138 g de anhídrido alquenilsuccínico (0,4 moles) preparado a partir de anhídrido maleico y alfa-olefinas C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub> isomerizadas, y 30 g de trietilenglicol (0,2 moles) se calentaron con agitación a 115°C. Se continuó la agitación a 115-120°C durante 2 horas. Se obtuvo un producto viscoso después de enfriar a la temperatura ambiente.

10            Ejemplo 28 - Empleo del éster de ácido alquenilsuccínico-trietilenglicol como agente modificadcr.

15            a. 300 g de azufre, 150 del producto del Ejemplo 1b, y 3,1 g de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> se agitaron a 160-164°C durante una hora y media.

b. A 200 g del producto de a, a 145°C, se añadieron 44,7 g del producto del Ejemplo 27. Se continuó la agitación a 140-150°C durante una hora y media.

20            c. A 100 g del producto de b, a 142°C, se añadieron 2,6 g de agente tensoactivo de silicona DC-193. Se agitó bien la mezcla. Se añadieron después 11,3 g de diisocianato de difenilmetano a la mezcla, se agitó bien, y se introdujo la mezcla en una estufa a 140°C durante 10 minutos.

25            Se obtuvieron aproximadamente 200 ml de espuma.

414715



Ejemplo 29 - Empleo de una combinación de hemi-éster de ácido maleico-polialcohol poliéter y ácido ditioldipropiónico como modificadores.

5 Una mezcla de 4000 g de azufre y 2000 g de un aducto de fenol-azufre preparado como en el Ejemplo 1, se calentó a 165°C. Se añadió una porción de 44 g de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, y la mezcla resultante se agitó a 160-165°C durante aproximadamente 3 horas.

10 A 2000 g de la mezcla arriba indicada se añadieron 60 g de ácido ditioldipropiónico. Después de calentar a 165°C durante una hora, se enfrió la mezcla a 140°C y se añadieron 20 g de talco (Mistron Vapor A). Se agregaron después 12,5 g de un agente tensoactivo de silicona (DC-193) y 68 g de un hemi-éster de anhídrido maleico-polialcohol-  
15 -poliéter (como el preparado en el Ejemplo 19). Por último, a la mezcla bien agitada de los ingredientes anteriores se añadieron 203 g de diisocianato de difenilmetano y, después de agitar rápidamente durante un breve período de tiempo, se vertió la mezcla en un molde y se dejó que se formase la  
20 espuma in situ.

En la tabla que sigue se presentan los datos físicos encontrados para los compuestos en los que se empleó el modificador ácido parcialmente esterificado. Además de los datos indicados en la Tabla II, se determinó la resistencia  
25 a la flexión por el método ASTM C-203.



414715

414715

TABLA III

Propiedades de la Espuma

	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 22</u>	<u>Ejemplo 23</u>	<u>Ejemplo 25</u>
Densidad, Kg/m <sup>3</sup>	170,0	144,1	206,6	124,9
Factor K (ASTM D 2326)	-	-	-	0,335
Absorción de agua, % en vol. (ASTM D 2127)	-	-	-	3,4
Resistencia a la compresión, Kg/cm <sup>2</sup> , para 10% de deformación (ASTM D 1621)	3,38	3,02	5,62	1,20
Resistencia a la flexión, Kg/cm <sup>2</sup> (ASTM C 203)	-	-	-	0,84

414715

TABLA III

Propiedades de la Espuma

	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 2</u>
Densidad, Kg/m <sup>3</sup>	170,0	144,1
Factor K (ASTM D 2326)	-	-
Absorción de agua, % en vol. (ASTM D 2127)	-	-
Resistencia a la compresión, Kg/cm <sup>2</sup> , para 10% de deformación (ASTM D 1621)	3,38	3,02
Resistencia a la flexión, Kg/cm <sup>2</sup> (ASTM C 203)	-	-



414715

TABLA III

Propiedades de la Espuma

	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 22</u>	<u>Ejemplo 23</u>	<u>Ejemplo 25</u>
	170,0	144,1	206,6	124,9
	-	-	-	0,335
	-	-	-	3,4
sión, or-	3,38	3,02	5,62	1,20
n,	-	-	-	0,84

414715



5 Las espumas preparadas de acuerdo con los procedimientos descritos en esta memoria, tienen usualmente más de un 35%, con frecuencia más de un 50%, de estructura de alvéolos cerrados. Esto es una característica deseable en aplicaciones de aislamiento, o en aplicaciones en las que la espuma esté en contacto con agua. Los alvéolos cerrados confieren el aislamiento óptimo y no absorben agua.

10 En los ensayos de corrosión, el acero en contacto con las espumas de esta invención, aire y agua, tenía una velocidad de corrosión más bien nominal comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 51 a 552 micras/año; en las mismas condiciones, las espumas de poliuretano exhibieron velocidades de corrosión comprendidas entre 25,4 y 229 micras/año.

15 Los materiales alveolares de esta invención, como se ha observado previamente, pueden utilizarse para una diversidad de fines en los que se desea un material de construcción de bajo coste que posea propiedades aislantes satisfactorias. Por ejemplo, el material puede colarse o extraerse en láminas, y cubrirse sus superficies externas con un material apropiado tal como papel, tablero de fibra prensada, y madera contrachapada, para fabricar estructuras interlaminares y paneles, etc. Adicionalmente, el material se puede emplear para proporcionar aislamiento en aplicaciones  
20  
25 típicas en las que es deseable un alto grado de aislamiento,

414715



tales como refrigeradores, neveras para camping, cámaras frigoríficas, etc. Como se ha indicado previamente, es particularmente adaptable para muchos de estos usos para construcción debido a su escasa inflamabilidad y, de hecho, a sus características de auto-extinción de la llama. Una ventaja adicional radica en sus características de escasa absorción de agua, las cuales son particularmente deseables para aquellos materiales que se utilicen en gran parte para aislamiento o flotación.

10 Otra aplicación particularmente valiosa de las espumas está relacionada con el hecho de que éstas proporcionan capas aislantes en la construcción de pavimentos. Así, una capa de la espuma aislante situada bajo el pavimento en áreas de terreno permanentemente congelado de, por ejemplo, Alaska y Canadá, evitará la descongelación del terreno congelado a través de la capa del pavimento, situación que, según se ha demostrado, causa hundimientos y pandeos. En el mismo sentido, otra aplicación ventajosa se refiere al aislamiento de oleoductos en regiones de terreno permanentemente congelado para impedir la descongelación similar del terreno congelado situado bajo la tubería. El aislamiento permite también que la temperatura del material que se bombea a través del oleoducto, tal como petróleo, permanezca en un nivel superior, haciendo así más fácil el bombeo y dando como resultado requerimientos reducidos de

414715



energía para dicho bombeo.

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de composiciones que incorporan, o bien un polisulfuro orgánico, o una combinación de un polisulfuro y un polialcohol lineal (en el prepolialcohol-poliisocianato) con objeto de aumentar la flexibilidad y como consecuencia la resistencia al choque de la espuma. Estas características son, como se ha observado previamente, particularmente deseables en aquellas aplicaciones arriba indicadas, tales como capas bituminosas bajo pavimentos y aislamiento de oleoductos, en las cuales, por razones de choques físicos o de expansión debida a las variaciones de temperatura, se originan tensiones sobre las espumas.

Ejemplo 30 - Espuma semirrígida a partir de azufre y aducto de fenol-azufre y polisulfuro de polioxialcoholeno de peso molecular bajo

A 533 g de aducto fenol-azufre calentado a 130°C se añadieron, con agitación, 203 g de un polisulfuro líquido (Thiokol LP-3, un polisulfuro líquido comercialmente disponible que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1000 y un contenido medio en mercaptanos de aproximadamente 6,6%). Se produjo algo de espuma, pero ésta desapareció rápidamente por contracción. La temperatura descendió a aproximadamente 110°C. Se añadieron a la mezcla 1487 g de azufre fundido a una temperatura de aproximadamente 130°C. Se ca-



5 lentó la mezcla con agitación a aproximadamente 150°C y se agitó a 148-152°C durante 40 minutos más. Se añadieron 109 g de ácido acrílico al fondo de la mezcla con una jeringa. La temperatura de la mezcla descendió a 142°C, y se agitó a 142-154°C durante 45 minutos. A 2264 g del material se añadieron 15,5 g de agente tensoactivo de silicona. Se agregaron a la mezcla 400 g de una mezcla previa de polisisocianato preparada por mezclado de 479 g de diisocianato de difenilmetano, 255 g del trialcohol-poliéter descrito en el Ejemplo 19, y 15 g de metil-dietanolamina. Se agitó la mezcla y se formó con gran rapidez la espuma, dando un material alveolar pardusco.

10 Ejemplo 31 - Espuma semirrígida a partir de azufre, aducto de fenol-azufre, y polisulfuro de polioxicohileno de peso molecular intermedio

15 a. 1500 g de azufre y 582 g de un aducto de fenol-azufre preparado como en el Ejemplo 1 se calentaron a 150°C y se añadieron 58 g de un polisulfuro líquido (Thiokol LP-32, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 4000 y un contenido de mercaptanos de 1,75%), calentándose durante aproximadamente media hora a 145-150°C. Se añadieron gota a gota 120 g de ácido acrílico a la mezcla y se hizo reaccionar ésta durante una hora a 140-146°C. La mezcla se enfrió a 135°C.

25 b. Se mezclaron 60 g de metil-dietanolamina con

414715

-9



1020 g de Pluracol TP-2450 (polímero de óxido de propileno-trimetilolpropano, que tiene un peso molecular de aproximadamente 2640). Se añadieron a esta mezcla 1918 g de diisocianato de difenilmetano.

5 c. Una porción de 1000 g del producto de a. se introdujo en un recipiente y se mezcló rápidamente con 6,6 g de agente tensoactivo de silicona y 200,3 g del producto de b. Se formó una espuma satisfactoria y resistente que poseía flexibilidad.

10 Ejemplo 32 - Espuma semi-rígida a partir de azufre, aducto de fenol-azufre, y polisulfuro de polialcoholeno de peso molecular bajo

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 31, excepto que se empleó Thiokol LP-3 (polisulfuro que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000) en sustitución de LP-32. Se formó de nuevo una espuma flexible y resistente.

Ejemplo 33 - Espuma semi-rígida a partir de azufre, aducto de fenol-azufre, y polímero de polioxialcoholeno

20 a. 1000 g de un precursor de espuma de fenol-azufre, como el preparado en el Ejemplo 1b, se mezclaron con 2996 g de azufre fundido y se calentaron a 160°C. Se añadieron a la mezcla 15 g de  $P_2S_5$  y se agitó la mezcla a 160°C-165°C durante una hora y media, manteniéndose luego a 135°C durante una noche.

25 b. Se calentaron 1000 g del producto a. con 500 g

414715



de azufre a aproximadamente 150°C, con agitación. Se añadieron a la mezcla 152,3 g de Rocure-7 (un polisulfuro de polioxialcoholeno producido por Fikes Chemical Company). La temperatura descendió a 142°C. Se calentó la mezcla a 153°C, y se inyectaron 82 g de ácido acrílico con una jeringa en el fondo de la mezcla. Se continuó la agitación a 144-147°C durante dos horas, y la mezcla se volvió homogénea.

c. A 1574 g del producto de b. se añadieron 18,8 g de agente tensoactivo de silicona DC 195. Se añadieron a esta mezcla 294 g de un prepolímero de poliisocianato preparado como en el Ejemplo 31 b. Se agitó la mezcla, se vertió en un molde y se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Se produjo una espuma semi-rígida con estructura de alvéolos muy finos.

Ejemplo 34 - Reacción de un ácido alfa-olefin-sulfónico con el producto de la reacción fenol-azufre

Una parte de aducto fenol-azufre tal como el preparado en el Ejemplo 1 a, se mezcló con dos partes de azufre, y 516 g de la mezcla se calentaron a 171°C con agitación. Se añadieron a la mezcla 110 g de un ácido sulfónico alfa-olefínico C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>. (El ácido sulfónico comprendía una mezcla de ácidos alqueno-sulfónicos y sultonas producidos por la sulfonación en estado de película de una fracción de olefinas con SO<sub>3</sub>.) La temperatura de la mezcla descendió a 125°C. Se calentó con agitación a 145°C, y se continuó el

414715

-9 JUN 1973



calentamiento con agitación a 140°-145°C durante una hora, produciéndose un material pardo, viscoso.

5 Ejemplo 35 - Reacción del diisocianato de difenilmetano con aducto de fenol-azufre modificado con ácido sulfónico

10 A una porción de 200 g del producto del Ejemplo 34 a una temperatura de 130°C, se añadieron con agitación 0,8 g de agente tensoactivo de silicona. Se añadieron a la mezcla 15,0 g de diisocianato de difenilmetano. El material se convirtió en una espuma que ocupaba un volumen de 400 a 500 cm<sup>3</sup> y, una vez enfriado, produjo una espuma rígida de color oscuro.

15 Ejemplo 36 - Espuma a partir de producto de la reacción fenol-azufre modificado con ácido cítrico

20 Una porción de 2600 g de azufre y una porción de 1300 g de aducto fenol-azufre preparado como en el Ejemplo 1 a, se introdujeron en una olla de acero inoxidable de 4 litros. Se agitó la mezcla y se calentó a 160-165°C, manteniéndose a 160-165°C durante cuatro horas. Se introdujeron 300 g de la mezcla en un matraz y se calentaron a 150-155°C con agitación, añadiéndose 12,0 g de ácido cítrico (calidad de Reactivo de Bakers). La mezcla se calentó durante 45 minutos a una temperatura de 148-154°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 24 minutos. Se vertieron 100 g del producto en un vaso de papel caliente. Se agitaron en el mate-

25

414715

-9



rial 0,5 g. de agente tensoactivo de silicona DC-193 a 130°C, y se añadieron 6,0 g de polifenilisocianato de polimetileno (PAPI 18, de Upjohn) a una temperatura de 125°C. La mezcla se convirtió en una espuma, dando un material alveolar den-  
5 so que, una vez enfriado a la temperatura ambiente, tenía una densidad de 657 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 37 - Espuma a partir de producto de la reacción fenol-azufre modificado con oligómero de ácido graso

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 36, combinando 600 g del producto de la reacción fenol-azufre con azufre adicional, con 100 g de ácido graso oligomerizado (Hystreno 5460, Humko Products Division of Kraftco Corpora-  
15 tion, un material que estaba constituido por 80% de trímero y 20% de dímero de un ácido graso monoinsaturado de 18 carbonos). 100 g del producto modificado se hicieron reaccionar con 6,9 g de polifenilisocianato de polimetileno (PAPI 18, de Upjohn). El producto, una vez enfriado, era una espuma de alvéolos finos que tenía una densidad de 336 kg/m<sup>3</sup>.

20 Además de los aditivos previamente descritos, en ciertas aplicaciones puede ser ventajoso añadir a las composiciones de espuma otros materiales, típicamente aquéllos que se han empleado como cargas en espumas de material plás-  
25 tico. Materiales de este tipo se describen en Plastic Foams, Vol. I, Calvin James Banning, Wiley-Interscience, 1969. Ejem

414715



5 plos de tales cargas incluyen materiales derivados de la  
madera tales como harina de madera, resinas, y fibras sin  
téticas tales como nylon, acrílicos y poliésteres, sales  
y óxidos inorgánicos tales como óxidos de metales pesados  
para modificar las propiedades eléctricas, sílice y diver  
10 sos silicatos, etc. Otro grupo de materiales que se pueden  
utilizar para modificar las propiedades físicas de las es  
pumas son las escamas y fibras inorgánicas representadas  
por fibra de vidrio, cargas de mica y asbesto, etc.

10 Si bien el carácter de esta invención se ha des  
crito en detalle con numerosos ejemplos, esto se ha hecho  
a modo de ilustración únicamente y sin limitación de la  
invención. Será evidente para los expertos en la técnica  
que pueden hacerse modificaciones y variaciones de los  
15 ejemplos ilustrativos en la práctica de la invención den  
tro del alcance de las reivindicaciones que siguen.

Esta solicitud que corresponde a la presentada  
en los Estados Unidos de América, el 15 de Mayo de 1.972,  
bajo el N° 253.144 y el 26 de Marzo de 1973, bajo el N°  
20 344.694, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi  
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

414715

29 JU



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una espuma a base de azufre, que comprende las etapas de (a) hacer reaccionar un mol de un compuesto carbocíclico o heterocíclico aromático sustituido por al menos un grupo funcional de la clase -OH ó -NHR, en el cual R es H o alcohol inferior, con al menos 2 moles de azufre fundido para formar un polisulfuro aromático, (b) hacer reaccionar el polisulfuro con un ácido orgánico para obtener un aducto de polisulfuro-ácido orgánico que tiene grupos ácidos que no han reaccionado, y (c) espumar dicho aducto haciendo reaccionar un polisocianato orgánico con los grupos ácidos.

15

20

25

*McE*

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que hasta 4 partes de azufre elemental se mezclan con el polisulfuro aromático de la etapa (a) antes de la etapa (b).

414715

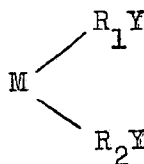
29



3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 1ª, que comprende las etapas de (I) mezclar  
y agitar durante un período comprendido entre 1 y 24  
horas a una temperatura comprendida entre aproximada-  
mente 120 y aproximadamente 200°C, desde aproximadamen-  
te 0,5A hasta 50A partes de azufre elemental con 1 par-  
te de un compuesto carbocíclico o heterocíclico aromá-  
tico que contiene desde aproximadamente 4 a 24 átomos  
de carbono, estando sustituidos dichos compuestos aro-  
máticos por al menos un grupo de la fórmula -OH ó -NHR  
en la que R es hidrógeno o alcohol inferior, contenien  
do dicho compuesto al menos 2 átomos de hidrógeno de  
anillo por molécula, donde la energía de estabilización  
de dicho compuesto aromático es al menos 20 en el caso  
de los compuestos carbocíclicos y 10 en el caso de los  
compuestos heterocíclicos, y donde A es igual al núme-  
ro medio de grupos -OH ó -NHR en el compuesto aromático  
sobre una base molar; y (II) poner en contacto el pro-  
ducto de (I) a una temperatura de aproximadamente 100º  
a 200°C con una cantidad comprendida entre aproxima-  
damente 0,002 y 0,50 equivalentes de ácido por cada 100  
g de (I) de un ácido de la fórmula

ME  
25

(i)



5 en la cual Y es  $\overset{O}{\parallel} -C-OH$ ;  $\overset{O}{\parallel} -S-OH$ ;  $\overset{O}{\parallel} -P-OH$ , donde J es H ó al

cohilo de 1 a 6 átomos de carbono;  $\overset{O}{\parallel} -P-OH$ , donde L es H,

10 hidrocabido de 1 a 18 átomos de carbono, o es un grupo igual al otro grupo unido directamente al átomo de fósforo a través de un enlace carbon-fósforo;  $\overset{O}{\parallel} -B-OH$ ,

15  $\overset{O}{\parallel} -B-OH$ , en el cual Q es H, hidrocabido de 1 a 18 átomos

de carbono, o es un grupo igual al otro grupo unido directamente al átomo de boro a través de un enlace carbon-boro;  $R_1$  y  $R_2$  son radicales hidrocarburos divalentes de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos por hasta dos grupos halógeno, hidroxilo, o mercapto por cada radical y pueden contener de 1 a 3 grupos vinilideno o etinileno por cada radical, M es

20  $O$ ,  $S_f$  ó  $-(\text{---CH}_2\text{---})_f$ , f es un número entero comprendido entre 1 y 10, y la suma de los átomos de carbono en

25

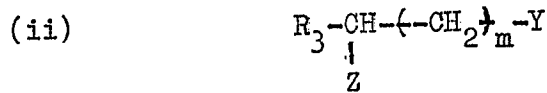
414715

29 JUL



R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> está comprendida entre 2 y 18;

5



10

en la cual Y es como se ha descrito previamente, R<sub>3</sub> es H o un radical hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono que puede estar sustituido por hasta dos grupos halógeno, hidroxilo, o mercapto y puede contener de 1 a 3 grupos vinileno o etinileno, Z es un grupo hidroxilo, halógeno, o mercapto ó H cuando m es mayor que 0, m es un número entero comprendido entre 0 y 18, y la suma de los átomos de carbono en R<sub>3</sub> y  $-\left(-\text{CH}_2-\right)_m$  está comprendida entre 1 y 19; (iii) oligómeros de adición de 2 a 5 unidades de los ácidos insaturados de (ii),

15



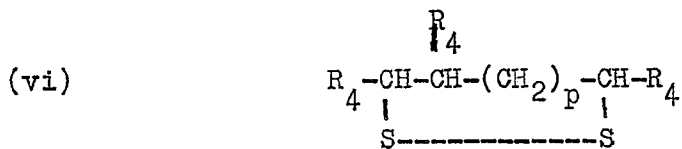
20

en la cual R<sub>3</sub> e Y son como se ha definido con anterioridad; (v) oligómeros de adición de 2 a 5 unidades de los ácidos de (iv);

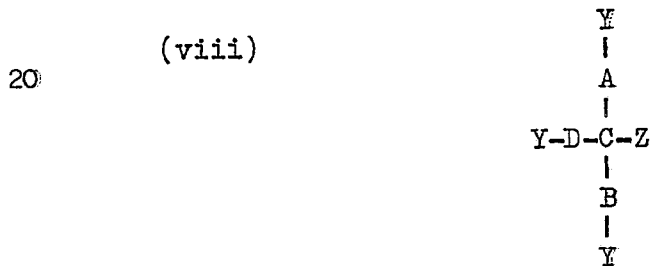
*ME*  
25

414715

29 JUN 1954



5 en la cual  $R_4$ , es H, y como se ha definido previamente,  
un radical hidrocarburado alifático de 1 a 10 átomos  
de carbono, o un radical hidrocarburado alifático de  
1 a 10 átomos de carbono sustituido con un grupo ácido  
Y como se ha definido previamente, en el que al menos  
10 uno de los grupos  $R_4$  es un radical carboxilo o un radi  
cal hidrocarburado alifático sustituido, y en el que p  
es 1 ó 2; (vii) ácidos polibásicos parcialmente esteri  
ficados que pueden contener un grupo hidroxilo, mercap  
to, carboxilo, vinileno o etinileno, y tienen un peso  
15 equivalente de ácido (peso molecular dividido por el  
número de grupos ácido libres) comprendido dentro del  
intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente  
1000;



*McE*  
25

en la cual Y es como se ha definido previamente, A, B,  
y D son independientemente  $C_n H_m (R_{11})_p (R_{12})_q$ , n es un

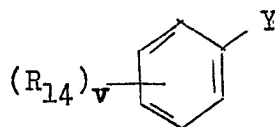
414715

29 JU



número entero comprendido entre 0 y 5, p es un número entero comprendido entre 0 y 2, q es un número entero comprendido entre 0 y 1,  $R_{11}$  es un grupo alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, Z es H, OH, ó SH, m es un número entero igual a o menor que  $2n-p-q$ ,  $R_{12}$  es OH ó SH, y en al menos dos de entre A, B y D, n es igual o mayor que 1; (ix) ácidos de la fórmula  $R_{13}Y$  en la cual Y es como se ha definido previamente y  $R_{13}$  es un grupo hidrocarburado de 3 a 24 átomos de carbono en el que Y está unido a  $R_{13}$  a través de un grupo alicíclico de 3 a 12 átomos de carbono;

(x)



15

20

en la cual Y es como se ha definido previamente,  $R_{14}$  es SH, un radical hidrocarburado alifático de 2 a 24 átomos de carbono o un radical hidrocarburado cicloalifático de 5 a 20 átomos de carbono, y v es un número entero comprendido entre 1 y 5; (III) poner en contacto el producto de (II) a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 110 a 160°C con un compuesto de la fórmula  $R_5(CNX)_n$  en la cual  $R_5$  es un radical orgánico polivalente, X es un chalcógeno que tiene un pe

Mc  
25

22.7.75

414715

29 JUL



so molecular menor que 33, y n es un número entero que vale al menos 2, empleándose dicho compuesto en cantidad suficiente para proporcionar un número de grupos isocianato o isotiocianato necesario para reaccionar con al menos el 10% de los grupos carboxilo presentes en el producto de (II), y (IV) enfriar el producto de (III) a la temperatura ambiente.

5  
10  
4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el cual, en la etapa (III), se proporcionan grupos isocianato o isotiocianato necesarios para reaccionar con al menos el 50% de los grupos carboxilo en el producto de (II).

15  
5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que una cantidad adicional de azufre de hasta aproximadamente 50 partes de azufre total por cada parte de compuesto aromático se mezcla a una temperatura superior a aproximadamente 120°C con una parte del producto de (I).

20  
6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que una cantidad adicional de azufre de hasta aproximadamente 50 partes de azufre total por cada parte de compuesto aromático se mezcla a una temperatura superior a aproximadamente 120°C con una parte del producto de (II).

me  
25

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que una cantidad adicional de azufre de hasta aproximadamente 50 partes de azufre total por cada parte de compuesto aromático se mezcla a una temperatura superior a aproximadamente 120°C con una parte del producto de (II).

414715

29 JUN 1975



vindicación 3ª, en el que una cantidad de hasta 25% en peso de un agente estabilizador inerte, finamente dividido, se añade al producto de (I).

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 5, en el que una cantidad de un agente es tabilizador inerte finamente dividido suficiente para estabilizar dicha espuma se añade al producto de (II).

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 6ª, en el que el agente estabilizador es talco.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 8ª, en el que el agente estabilizador es talco.

15 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 3ª, en el que el compuesto aromático emplea do en la etapa (I) es carbocíclico.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 11ª, en el que el compuesto aromático es hidroxiaromático.

20 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 12ª, en el que el compuesto aromático es fenol.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei vindicación 3ª, en el que Y en el ácido de la etapa  
O  
||  
(II) es -C-OH.

ME

25

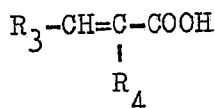
414715

20 JUL 1975



15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 3ª, en el que el ácido empleado en la eta  
pa (II) es un ácido carboxílico insaturado de la fór-  
mula

5



en la cual R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H ó hidrocarbilo de 1 a 18 áto  
mos de carbono.

10

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 15ª, en el que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H.

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 5ª, en el que el ácido es ácido ditioldipro  
piónico.

15

18ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 5ª, en el que el ácido es ácido ditioldigli  
cólico.

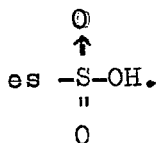
19ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 5ª, en el que el ácido es ácido β-mercapto  
propiónico.

20

20ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
dicación 3ª, en el que Y en el ácido de la etapa (II)

ME

25



22.7.75

414715<sup>29</sup> JU



21<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 3<sup>a</sup>, en el que Y en el ácido de la etapa  
(II) es  $\text{-B-OH}$ , donde J es H.

OJ

5                    22<sup>a</sup>.-Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 3<sup>a</sup>, en el que el compuesto empleado en la  
etapa (III) es aromático.

10                   23<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 22<sup>a</sup>, en el que el compuesto empleado en la  
etapa (III) es diisocianato de difenilmetano.

24<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 22<sup>a</sup>, en el que el compuesto empleado en la  
etapa (III) es polimetilen-polifenil-isocianato.

15                   25<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 22<sup>a</sup>, en el que el compuesto empleado en la  
etapa (III) es diisocianato de tolueno.

20                   26<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 3<sup>a</sup>, en el que se emplea de 0,05 a 5% en pe  
so de un material básico como catalizador en la etapa  
(I).

27<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 26<sup>a</sup>, en el que el material básico es un hi  
dróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

28<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 5<sup>a</sup>, en el que una cantidad adicional com-

*McE*

25

22.7.75

414715

29 JUL 1975



prendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 150% de un polisulfuro líquido en peso referida al producto de la etapa (I) se incorpora a la composición después de la etapa (I) y antes de la etapa (IV).

5                   29ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 28ª, en el que el polisulfuro líquido es un polisulfuro de polialcoholeno o un polisulfuro de polioxialcoholeno.

10                   30ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 29ª, en el que el polisulfuro líquido tie  
ne un peso molecular comprendido entre aproximadamente 500 y 10000.

15                   31ª.-Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 30ª, en el que el polisulfuro líquido es un polisulfuro de polioxialcoholeno.

32ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 28ª, en el que el polisulfuro líquido se incorpora en el producto de la etapa (I) antes de la etapa (II).

20                   33ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 3ª, en el que se emplean de 2A a 9A partes de azufre elemental en la etapa (I).

34ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 3ª, en el que la cantidad de ácido emplea  
da en la etapa (II) está comprendida entre aproxima-

ME 25

414715<sup>a</sup> JU



damente 0,005 y 0,15 equivalentes de ácido.

5 35<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 5<sup>a</sup>, en el que el azufre total representa  
aproximadamente 20 partes por cada parte de compuesto  
aromático.

36<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la rei  
vindicación 6<sup>a</sup>, en el que el azufre total representa  
aproximadamente 20 partes por cada parte de compuesto  
aromático.

10 37<sup>a</sup>.- Un procedimiento para preparar una es  
puma a base de azufre.

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

15 Esta Memoria consta de setenta y cuatro ho  
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUL. 1975

P.A.

Alberto de Elguero  
Por Poder.

20

ME

25

22.7.75  
DBF.