

415142

24



P.- 54.456
Cas S.72/17-73/1
Div.

415142

MEMORIA DESCRIPTIVA 415142

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SOLVAY & CIE.

Int. Cl.: C08G//204B

sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bru-
selas, Bélgica

A 415.142 760601 B 28B 21/30

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMAS DE
POLIURETANO"

(Clase Internacional C08g)

415142



El presente invento se refiere a la fabricación de espumas de poliuretano con intervención de nuevos poliéteres-poliololes halogenados.

5 Se sabe que las espumas de poliuretano rígidas encuentran aplicaciones múltiples y diversas en la industria y principalmente en los sectores de la construcción y del aislamiento, en donde la resistencia al fuego es una propiedad deseable o indispensable.

10 Existen varios medios para impartir propiedades de resistencia al fuego a las espumas de poliuretano. Un procedimiento bien conocido consiste en incorporar en las espumas aditivos ignífugos, como el óxido de antimonio o incluso compuestos halogenados y/o fosforados tales como fosfatos de tris(dibromopropilo) o de tris
15 (dicloropropilo), bifenilos clorados e hidrocarburos halogenados. Estos aditivos no unidos químicamente al polímero de base son incapaces de asegurar una resistencia al fuego permanente y uniformemente repartida. Por otra parte, por regla general, tienen un efecto plastificante
20 sobre la espuma, y como consecuencia, se degradan sus propiedades mecánicas, principalmente su resistencia a la compresión y su estabilidad dimensional.

Otro medio para fabricar espumas de poliuretano resistentes al fuego consiste en utilizar poliololes
25 halogenados y/o fosforados.

415142



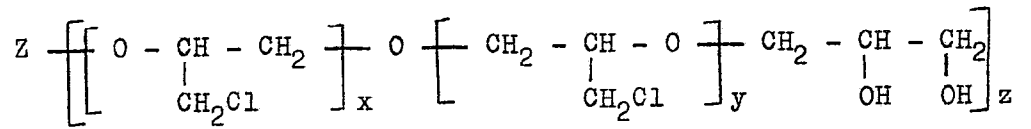
En la patente francesa 1.350.425 del 12 de
Marzo de 1.963 a nombre de Olin Mathieson Corp, se ha
descrito el empleo de poliéteres-poliolés halogenados fa-
bricados por adición de epihalohidrinás sobre alcoholes
5 polivalentes monómeros que contienen al menos dos grupos
hidroxilos. Esta reacción de adición proporciona polié-
teres-poliolés halogenados que llevan un número de fun-
ciones hidroxilo secundario igual al número de funciones
hidroxilo del reactivo hidroxilado de partida. Los poli-
10 retanos celulares resultantes de la reacción de poliiso-
cianatos orgánicos con estos poliéteres-poliolés haloge-
nados presentan ciertas propiedades permanentes y satis-
factorias de resistencia al fuego pero su estabilidad di-
mensional es generalmente insuficiente. Por otra parte,
15 su fabricación es difícil debido al hecho de la débil
reactividad de estos poliéteres-poliolés : esta reactivi-
dad es aún más débil que la de los poliéteres-poliolés
no halogenados correspondientes.

El invento se refiere a un procedimiento
20 de fabricación de espumas de poliuretano rígidas o semi-
rígidas resistentes al fuego.

Según este procedimiento, se fabrican es-
pumas de poliuretano rígidas o semi-rígidas por reacción
de un poliisocianato orgánico y al menos un poliéter-po-
25 liol de fórmula general:



4-15142



5

en la cual z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 12 tales que el valor medio $\overline{x+y}$ por cadena esté comprendido entre 0 y 12 y que $z \overline{\overline{(x+y)}}$ ó $\overline{\overline{x+y}}$ represente el valor medio de x + y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 72 y Z representa un radical orgánico de valencia z.

Los poliéteres-polioles clorados que son particularmente preferidos para fabricación de espumas de poliuretano rígidas ignífugas según el invento responden a la fórmula general anterior, en la cual z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 4 tales que el valor medio $\overline{x+y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 4 y que $z \overline{\overline{(x+y)}}$ ó $\overline{\overline{x+y}}$ represente el valor medio de x + y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 24 y Z representa un radical orgánico de valencia z en C₂ a C₆.

Los poliéteres-polioles muy particularmente preferidos para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas responden a la fórmula general anterior en

415142



la cual z, x e y tienen el significado definido anterior-
mente y Z representa un radical alifático saturado o no
saturado, halogenado de valencia z en C₂ á C₆, estando
el halógeno elegido en el grupo que comprende el cloro y
5 el bromo.

Los poliéteres-polióles halogenados según
el invento permiten la fabricación de espumas de poliur-
etano ignífugas que poseen propiedades mecánicas análo-
gas si no superiores a las de los poliéteres-polióles co-
10 mercialles no halogenados.

Los poliéteres-polióles halogenados del in-
vento pueden ser utilizados solo o en mezclas para la fa-
bricación de poliuretanos.

La proporción relativa de polióles-poliéte-
15 res halogenados según el invento en la mezcla de poliéte-
res-polióles utilizada puede variar en una medida bastan-
te grande. Las propiedades de autoextinción del poliure-
tano resultante son, bien entendido, tanto mejores cuan-
do esta proporción es elevada. Los poliuretanos rígidos
20 autoextinguibles según la norma ASTM D 1692 pueden obte-
nerse por la utilización de poliéteres-polióles que com-
prenden uno o varios poliéteres-polióles no halogenados
y 40%, de preferencia 70% en peso de poliéteres-polióles
según el invento menos ricos en halógeno, y solamente 20
25 a 35% en peso de poliéteres-polióles halogenados según

el invento más ricos en halógeno.

Las espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas que son el objeto del invento se fabrican de manera conocida por si, por reacción de poliéteres-polioles halogenados según el invento o respectivamente de mezclas de poliéteres-polioles no halogenados y halogenados según el invento y de poliisocianatos orgánicos, en presencia de un agente de formación de espuma y de uno o varios catalizadores de reacción, eventualmente de agua, de agentes emulsionantes y/o estabilizadores, materias de carga, pigmentos, etc,

Los poliéteres-polioles halogenados según el invento son apropiados para la fabricación de espumas de poliuretano por todos los procedimientos clásicos de formación de espuma tales como el procedimiento en una etapa, llamado de "un paso", los procedimientos que utilizan un prepolímero o un semi-prepolímero, el procedimiento de expansión previa denominado de "espumación".

Todos los isocianatos orgánicos frecuentemente utilizados para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas son convenientes. Los isocianatos particularmente preferidos son el bis-(4-fenilisocianato) de metileno en estado puro o parcialmente polimerizado, los diisocianatos de toluileno en estado puro o bajo forma de mezcla de isómeros, el 1,5-diisocianato de naftaleno.

415142

24



La cantidad teórica de poliisocianato necesaria para la fabricación de poliuretanos se calcula de manera conocida en función del índice de hidroxilo del poliéter-poliol o de los poliéteres-poliololes y, según el caso, del agua presente. Se utiliza ventajosamente un ligero exceso de poliisocianato de manera que se garantice un índice de isocianato de 105 a 120 lo que mejora la resistencia a la distorsión en caliente de la espuma de poliuretano rígida resultante.

El catalizador utilizado puede ser uno cualquiera de los catalizadores conocidos que son utilizados para este efecto, principalmente las aminas terciarias tales como la trietilendiamina(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano), la trietilamina, la trimetilamina, el dimetilaminoetanol y las sales metálicas, tales como las sales de antimonio, de estaño y de hierro. La trietilamina constituye un catalizador particularmente preferido.

La cantidad de catalizador puede variar en un cierto margen, dicha cantidad afecta a las propiedades mecánicas de la espuma resultante. Se utiliza generalmente de 0,1 a 3% en peso de catalizador con relación al poliéter-poliol o a la mezcla de poliéteres-poliololes.

La elección del agente de formación de espuma no es crítica. Los agentes de formación de espuma conocidos convienen todos sin excepción y, principalmente,

415142



te, el agua, los hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno y el cloroformo, así como los cloro-fluoroalcanos tales como el tricloromonofluorometano (R 11), el diclorodifluorometano (R 12) y el tricloro-
5 trifluorometano (R 113).

La cantidad de agente de formación de espuma puede variar igualmente en un margen bastante amplio. Se utiliza ventajosamente de 0,1 a 10% en peso de agua y/o de 1 a 70% en peso de hidrocarburo halogenado con re-
10 lación al poliéter-poliol o a la mezcla de poliéteres-poliolios.

Puede ser útil preparar las espumas de poliuretano utilizando débiles cantidades de un agente ten-
sioactivo que contribuye a mejorar la estructura celular y, de preferencia, de 0,2 a 2% en peso con relación al
15 poliéter-poliol o a la mezcla de poliéteres-poliolios.

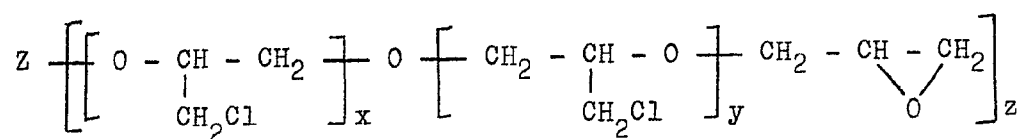
Los poliéteres-poliolios clorados que son objeto del invento pueden ser obtenidos por oligomeriza-
ción, co-oligomerización, condensación, deshidrocloración,
20 e hidrólisis a partir de epiclorhidrina por una parte, y por otra parte, de agua o de compuestos dihidroxilados o polihidroxilados, eventualmente halogenados y/o que contienen uniones éter-óxido y/o dobles enlaces susceptibles de ser halogenados en una etapa ulterior según técnicas
25 bien conocidas por el experto en la técnica.

415 142



Un modo operatorio apropiado consiste en la hidrólisis en medio ácido diluido de los éteres diglicídicos o poliglicídicos de oligómeros de la epíclorhidrina de fórmula general:

5



10

en la cual z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 12 tales que el valor medio $x + y$ por cadena está comprendido entre 0 y 12 y que $z \overline{(x + y)}$ ó $\overline{x + y}$ representa el valor medio de $x + y$ en toda la molécula está comprendido entre 1 y 72 y Z representa un radical orgánico saturado o no saturado, eventualmente halogenado de valencia z .

20

Esta hidrólisis puede ir acompañada de reacciones secundarias de condensación que dan lugar a un alargamiento de cadenas con formación de poliéteres-polioles clorados más ricos en cloro y menos ricos en funciones hidroxilo.

25

No es indispensable separar estos produc-

21-5-73

415142



tos que son igualmente poliéteres-polióles clorados que contienen grupos alfa-dioles y cuya presencia no perjudica en modo alguno la síntesis de los productos más elaborados.

5 La hidrólisis de los éteres diglicidílicos y poliglicidílicos de los oligómeros de la epiclorhidrina se efectúa ventajosamente en medio ácido nítrico o perclórico.

10 Las cantidades de agua y de ácido a utilizar para la hidrólisis pueden variar en un amplio margen. Dichas cantidades rigen principalmente la duración de la reacción así como los grados de las reacciones secundarias de condensación. Se utiliza ventajosamente $1,2 \cdot 10^{-2}$ a $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de ácido nítrico y 1 a 10 kg de agua por
15 mol de éter diglicidílico o poliglicidílico.

 La reacción de hidrólisis se efectúa bajo agitación a la temperatura de ebullición de la mezcla reaccionante. El fin de la reacción se detecta por valoración del oxígeno oxiránico residual.

20 Después de refrigeración el producto de la reacción puede presentarse bajo la forma de un sistema de dos fases: una fase acuosa que contiene los poliéteres-polióles clorados más ligeros y más ricos en funciones hidroxilo y una fase orgánica densa saturada de agua
25 que contiene los poliéteres-polióles halogenados más pe-

415142

24



sados y más ricos en halógeno. No es indispensable separar estas dos fases y tratarlas separadamente para aislar los poliéteres-poliolios que contienen.

5 El modo operatorio descrito anteriormente es apropiado para la fabricación de poliéteres-poliolios halogenados "a medida", que presentan contenidos relativos variables en halógeno y en funciones hidroxilo determinadas por elección apropiada del éter glicidílico inicial y/o las condiciones de hidrólisis.

10 Los éteres diglicidílicos y poliglicidílicos de los oligómeros de la epiclorhidrina se obtienen, de manera por sí conocida, por deshidrocloración en medio alcalino de poliéteres-poliolios clorados con agrupamientos clorhídricos terminales resultantes de la oligomerización de la epiclorhidrina iniciada por agua o un
15 compuesto dihidroxilado o polihidroxilado, que puede ser de naturaleza alifática, alicíclica o aromática, saturada o insaturada, halogenada o no halogenada.

20 Un primer tipo de éteres diglicidílicos y poliglicidílicos conformes a la fórmula anterior, comprende aquellos cuya fórmula comprende un radical Z no halogenado. Se obtienen por deshidrocloración de poliéteres-poliolios clorados que resultan de la oligomerización catalítica de la epiclorhidrina iniciada por poli-
25 olios saturados o no saturados, tales como etilen-, propi-



len-, y hexametilenglicoles, glicerina, butano y hexano-
 triol, trimetilolpropano, eritrita y pentaeritrita, mani-
 ta y sorbita, resorcina, catequina, hidroquinona, bisfe-
 nol A, dietilenglicol y trietilenglicol, dipropilengli-
 5 col o tripropilenglicol, los 2-buteno-1,4-diol, 3-buteno-
 -1,2-diol, 2-butino-1,4-diol, 3-butino-1,2-diol, 1,5-he-
 xadieno-3,4-diol, 2,4-hexadieno-1,6-diol, 1,5-hexadieno-
 -3,4-diol, 2,4-hexadieno-1,6-diol.

Los polioles que son particularmente prefe-
 10 ridos son los polioles alifáticos y especialmente el 2-
 -buteno-1,4-diol y el 2-butino-1,4-diol, el etilenglicol
 y la glicerina. El empleo de estos últimos iniciadores
 conduce a la obtención de éteres diglicidílicos y poli-
 glicidílicos que responden a la fórmula general anterior
 15 en la cual Z representa respectivamente los radicales
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\underset{\text{|}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$.

Un segundo tipo de éteres diglicidílicos
 y poliglicidílicos que conducen a poliéteres-polioles de
 contenido de halógeno más elevado comprende aquellos cu-
 20 ya fórmula anterior lleva un radical Z halogenado, sien-
 do el halógeno elegido entre el grupo que comprende el
 cloro y el bromo. Pueden obtenerse por deshidrocloración
 de poliéteres-polioles clorados que resultan de la oli-
 gomerización catalítica de la epiclorhidrina iniciada
 25 por polioles halogenados, saturados o no saturados tales

415142



como la monoclorhidrina de glicerina y la monobromhidri-
na de glicerina, el 3,4-dibromo-1,2-butanodiol, el 2,3-
-dibromo-1,4-butanodiol, los 2,3-dibromo-2-buteno-1,4-
-dioles, los 3,4-dibromo-2-buteno-1,2-dioles, el 2,2(bis)
5 bromometil-1,3-propanodiol, el 1,2,5,6-tetrabromo-3,4-he-
xanodiol.

La oligomerización de la epiclorhidrina
puede igualmente ser iniciada por una mezcla de dioles
bromados y/o insaturados.

10 La proporción molar de la epiclorhidrina
y del poliol iniciador no es crítica y puede variar en
proporciones grandes. Esta proporción rige el índice de
hidroxilo de poliéter-poliol resultante.

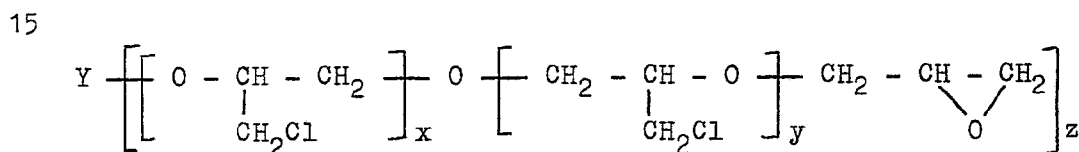
15 El catalizador de oligomerización puede
ser uno cualquiera de los catalizadores ácidos conoci-
dos para este tipo de reacción. Sin embargo, se utiliza,
de preferencia, el trifluoruro de boro al estado libre o
complejado.

20 Los éteres diglicidílicos y poliglicidíli-
cos de los oligómeros bromados de la epiclorhidrina pue-
den igualmente ser obtenidos por bromación molecular par-
cial o total de éteres diglicidílicos o poliglicidílicos
de oligómeros insaturados de la epiclorhidrina obtenidos
por deshidrocloración en medio alcalino de poliéteres-po-
25 lioles clorados insaturados resultantes de la oligomeri-



zación catalítica de la epíclorhidrina, iniciada por un compuesto dihidroxilado o polihidroxilado insaturado.

Además, el contenido en halógeno de los poliéteres-poliolios del invento puede incluso ser aumentado y, por lo tanto, la resistencia a la llama de los poliuretanos que de ellos derivan, si estos poliéteres-poliolios presentan todavía insaturaciones, por una bromación parcial o total de estas insaturaciones. Según esta técnica, se broman los poliolios insaturados resultantes de la hidrólisis en medio ácido diluido de los éteres diglicídicos o poliglicídicos de los oligómeros insaturados de la epíclorhidrina de fórmula general:



en la cual x, y e z responden a la definición anterior e Y representa un radical orgánico insaturado de valencia z.

El modo de bromación de los poliéteres-poliolios y de los éteres glicídicos no es crítico. Se puede

24 MAR 1973

415142

de operar de manera conocida por sí, eventualmente en presencia de un catalizador y un disolvente inerte tal como el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de metileno, y el o-diclorobenceno.

5 La temperatura es generalmente mantenida por debajo de 50-60°C.

La cantidad de bromo utilizada no es crítica. Se utiliza, sin embargo, de preferencia el bromo en cantidad casi estequiométrica.

10 Los poliéteres-poliolés particularmente preferidos responden a la fórmula general en la cual Z representa los radicales $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-$; $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-}{\text{CHBr}}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CH}_2-$.

15 Los ejemplos que siguen ilustran el invento aunque sin limitarlo.

Los ejemplos 1, 2 y 3 se refieren a la fabricación de mezclas de poliéteres-poliolés clorados por hidratación de éteres glicidílicos de oligómeros de la epiclorhidrina obtenidos por adición de epiclorhidrina sobre el monocloropropanodiol (ejemplo 1), el etilenglicol (ejemplo 2) y la glicerina (ejemplo 3).

20 El ejemplo 4 se refiere a la fabricación de poliéteres-poliolés clorobromados por bromación de poliéteres-poliolés clorados insaturados que resultan de la

415142



hidrólisis del éter diglicidílico fabricado con adición de epiclorhidrina sobre butinodiol.

5 Los ejemplos 5 y 6 se refieren a espumas de poliuretano fabricadas con la intervención de mezclas de poliéteres-poliolios clorados fabricados respectivamente según los ejemplos 1 y 2.

10 El ejemplo 7 se refiere a espumas de poliuretano fabricadas con la intervención de mezclas de poliéteres-poliolios clorobromados según el ejemplo 4 y de un poliéter-poliol comercial no halogenado que presenta un índice de hidroxilo de 503, una viscosidad a 20°C de 118 poises, vendido con la marca VORANOL RN 490.

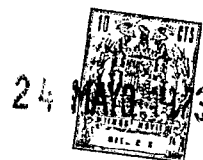
15 El ejemplo 8, de referencia, se refiere a espumas de poliuretano fabricadas con la intervención de un poliéter-poliol comercial.

20 El ejemplo 9, de referencia, se refiere a espumas de poliuretano fabricadas con la intervención de un poliéter-poliol clorado según la patente antes citada de Olin Mathieson Corp, y sintetizado por oligomerización de la epiclorhidrina en presencia de glicerina en la proporción molar de 4/1.

Ejemplo 1

25 En un reactor de vidrio de 2 litros, sumergido en un baño de aceite termostatzado, equipado con

415142



un agitador y un condensador de reflujo, se introducen a temperatura ambiente 500 g, es decir 1 mol de éter diglicídico del tetrámero de la epiclorhidrina, 1000 cm³ de agua desmineralizada y 12,5 cm³ de ácido nítrico normal.

5 El medio se lleva a ebullición y se mantiene bajo agitación constante. Después de 20 horas, la valoración del oxígeno oxiránico indica que todo el éter diglicídico está hidratado. La mezcla reaccionante se enfría entonces y se somete tal cual, sin separación de
10 las fases acuosa y orgánica, a una evaporación bajo presión reducida de manera que se elimine la mayor parte del agua. Los poliéteres-poliololes clorados son a continuación secados por arrastre azeotrópico del agua por el cloruro de metileno. Un arrastre con nitrógeno a 60°C
15 permite expulsar los últimos indicios de agua y de cloruro de metileno. Se recoge un líquido límpido, relativamente viscoso que tiene las características siguientes:

20	peso específico, 20°C	1,337
	viscosidad a 20°C, poises	750
	contenido en cloro, %	
	en peso	25
	índice de hidroxilo, mg	
25	KOH/g de poliol	409

415142



	índice de coloración	
	Gardner	9
	peso molecular medio	
	medido	534
5	valor medio de $\overline{(x + y)}$,	
	calculado	1,51

Ejemplo 2

10 Se trabaja según un modo operatorio conforme al del ejemplo 1 utilizando 500 g, es decir 1,10 moles de éter diglicidílico de un oligómero de la epíclorhidrina, fabricado por deshidrocloración del producto resultante de la adición de 5 moles de epíclorhidrina sobre 1 mol de etilenglicol.

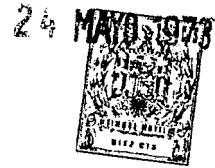
15 Se recoge un líquido límpido que tiene las características siguientes:

	peso específico, 20°C	1,312
	viscosidad a 20°C, poises	291
20	contenido en cloro, % en	
	peso	22,8
	índice de hidroxilo, mg	
	KOH/g de poliol	430
	índice de coloración	
25	Gardner	6

21-5-73

- 18 -

415142



peso molecular medio	506
valor medio de $\overline{(x + y)}$,	
calculado	1,63

5 Ejemplo 3

Se trabaja según un modo operatorio conforme al del ejemplo 1 utilizando 500 g, es decir 0,55 moles de éter triglicídico de un oligómero de la epiclorigidrina fabricado por deshidrocloración del producto resultante de la adición de 10 moles de epiclorigidrina sobre 1 mol de glicerina.

Se recoge un líquido muy viscoso que tiene las características siguientes:

15	peso específico, 20°C	1,343
	contenido en cloro, %	
	en peso	26,5
	índice de hidroxilo, mg	
	KOH/g de poliol	308
20	índice de coloración	
	Gardner	12
	peso molecular medio	
	medido	989
	valor medio de $\overline{(x + y)}$,	
25	calculado	2,59

415142



Ejemplo 4

En un reactor de vidrio de 2 litros, su-
mergido en un baño de aceite termostatzado, equipado con
un agitador y un condensador de reflujo, se introdujeron
5 a la temperatura ambiente 500 g, es decir 1,16 moles de
éter diglicídico de un oligómero insaturado de la epi-
clorhidrina, fabricado por deshidrocloración del produc-
to resultante de la adición de 4,5 moles de epiclорhidri-
na sobre 1 mol de butinodiol, 1000 cm³ de agua desmine-
10 ralizada y 2,9 cm³ de una solución acuosa de ácido per-
clórico al 70% en peso.

A continuación se trabaja según el modo
operatorio del ejemplo 1. Se recoge un líquido móvil
parduzco, constituido por 1,16 moles de poliéter-poliol
15 clorado que contiene una insaturación acetilénica.

A la mezcla reaccionante enfriada, adicio-
nada de 1,4 g de dietileterato de trifluoruro de boro,
se añaden gota a gota 1,16 moles de bromo. Se vigila que
la temperatura no sobrepase 50°C. Después de la introduc-
20 ción del bromo que ha durado aproximadamente 2 horas se
deja a la mezcla bajo agitación hasta que ha durado apro-
ximadamente 2 horas se deja a la mezcla bajo agitación
hasta que los vapores pardos de la fase gaseosa desapa-
rezcan. A continuación se neutraliza la acidez por adi-
25 ción de carbonato de calcio anhidro y se mantiene bajo

4 15 1 42



fuerte agitación durante 2 horas. Se observa un desprendimiento de anhídrido carbónico. La masa obtenida es bastante viscosa, se añaden 0,5 litros de cloruro de metileno y se filtra con el fin de eliminar el carbonato de calcio. El cloruro de metileno se elimina a continuación por evaporación a 95°C bajo una presión de 15 mm de mercurio hasta peso constante.

Las características del poliéter-poliol clorobromado obtenido, que comprende un doble enlace son las siguientes:

	peso específico, 20°C	1,67
	viscosidad a 20°C, poises	900
	contenido en cloro, %	
15	en peso	14,2
	contenido en bromo, %	
	en peso	25,6
	índice de hidroxilo, μg	
	KOH/g de poliol	330
20	índice de coloración	
	Gardner	10
	peso molecular medio	
	medido	746
	valor medio de $\overline{(x + y)}$,	
25	calculado	1,9



415142

Ejemplo 5

En un recipiente de vidrio de 400 cm³, se introdujeron sucesivamente 100 g de poliéteres-poliolios clorados del ejemplo 1, 0,5 g de silicona DC 193, 2 g de trietilamina y 40 g de triclorofluorometano (R 11). Se agita la mezcla de manera que se haga perfectamente homogénea. A continuación se añaden 103,8 g de bis-(4-fenilisocianato) de metileno bruto. La mezcla resultante se agita durante 20 segundos, después se vierte en un molde y se deja curar a temperatura ambiente. El tiempo de batido se eleva a 3 segundos, el tiempo de desarrollo a 30 segundos. Se obtiene una espuma rígida autoextinguible cuyas principales características físicas y mecánicas figuran en la Tabla I, y las propiedades de resistencia al fuego en la Tabla II.

Ejemplo 6

Se trabaja según un modo operatorio análogo al del ejemplo 5 pero utilizando 100 g de poliéteres-poliolios clorados del ejemplo 2, y 109,2 g de bis(4-fenilisocianato) de metileno bruto. El tiempo de batido se eleva a 6 segundos, el tiempo de desarrollo a 24 segundos. Se obtiene una espuma rígida autoextinguible cuyas principales características físicas y mecánicas figuran en la Tabla I, y las propiedades de resistencia al fuego

4 15 1 42



en la Tabla II.

Ejemplo 7

5 Se trabaja según un modo operatorio análogo al del ejemplo 5, pero utilizando 50 g de una mezcla de poliéteres-poliolios clorobromados del ejemplo 6, 50 g del poliéter-poliol comercial, 1,5 g de trietilamina y 106 g de bis(4-fenilisocianato) de metileno. Se desarrolla así una espuma rígida autoextinguible con un tiempo de batido de 13 segundos y un tiempo de desarrollo de 75 segundos.

10 Las principales características físicas y mecánicas de esta espuma figuran en la Tabla I, y sus propiedades de resistencia al fuego en la Tabla II.

15

Ejemplo 8 (de referencia)

20 Se trabaja según un modo operatorio análogo al del ejemplo 7, pero utilizando 100 g de poliéter-poliol comercial; 128 g de bis(4-fenilisocianato) de metileno y una mezcla de aminas que comprenden 1,5 g de trietilamina y 0,5 g de trietilendiamina. Se desarrolla así una espuma rígida combustible con un tiempo de batido de 35 segundos y un tiempo de desarrollo de 85 segundos. Las principales características físicas y mecánicas de esta espuma figuran en la Tabla I, y sus propiedades de resistencia al fuego en la Tabla II.

25

21-5-73



415142

24

415142

Tabla I

	5	6	7	8 (ref)
Nº del ejemplo				
Características de la espuma				
5	36,3	36	32	29,6
peso específico aparente, kg/m ³				
dimensión media de las celdas, mm	0,24	0,22	0,32	0,30
sentido horizontal				
sentido vertical	0,42	0,46	0,46	0,65
10	90	91	91	88
proporción de celdas cerradas (método de SCHOLTEN), % *				
absorción de agua (norma ASTM D 2127), % vol.	1,8	1,8	2,5	1,5
conductibilidad térmica (según la norma DIN 5 2612) cal/cm.seg.ºc	0,7.10 ⁻⁴	0,6.10 ⁻⁴	0,63.10 ⁻⁴	0,6.10 ⁻⁴
15	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑
resistencia a la compresión (norma ISO R844), kg/cm ² **	1,64	1,93	2,37	1,88
tensión a 10% de deformación	1,35	1,34	ND	1,16
carga máxima	1,91	ND	ND	1,88
20	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑
resistencia a la flexión (norma ISO R 1209) ***	1,56	ND	ND	1,49
carga de rotura, kg	2,66	ND	ND	2,71
desplazamiento del cuchillo en la rotura, mm	18,1	12,0	ND	14,4
				10,0

(continúa)

24 B9

415142



Tabla I

Nº del ejemplo	5
5	36,3
	0,24
	0,42
10	90
	1,8
	0,7.10 ⁻⁴
15	
	↑↑ ↑→
	1,64 1,35
	1,91 1,35
20	↑↑ ↑→
	1,56 2,66
	18,1 12,0
25	



24

415142

Tabla I

	5	6	7	8 (ref)
g/m ³	36,3	36	32	29,6
s,	0,24	0,22	0,32	0,30
s	0,42	0,46	0,46	0,65
M	90	91	91	88
ún	1,8	1,8	2,5	1,5
seg.°C	0,7 · 10 ⁻⁴	0,6 · 10 ⁻⁴	0,63 · 10 ⁻⁴	0,6 · 10 ⁻⁴
ción	↑↑ ↑→ 1,64 1,35	↑↑ ↑→ 1,93 1,34	↑↑ ↑→ 2,37 ND	↑↑ ↑→ 1,88 1,16
rma	1,91 1,35	ND ND	ND ND	1,88 1,16
llo en	↑↑ ↑→ 1,56 2,66	ND	ND	↑↑ ↑→ 1,49 2,71
	18,1 12,0	ND	ND	14,4 10,0

(continúa)

24 Bñ



24



24

415142

415142

Tabla I (Continuación)

	5	6	7	8 (ref)
5	<p>Nº del ejemplo</p> <p>estabilidad dimensional (a 100°C bajo la humedad ambiente)</p> <p>método de la lámina de aluminio de ICI, muestras de 15 x 15 x 1 cm, variación de superficies, % después de 1 día después de 7 días</p>			
10	+ 5,8 + 8,6	0 0	ND + 4,5	+ 4,7 + 8,3
15	<p>método según SCHOLTEN, muestras de 5 x 5 x 5 cm variación de la longitud media de las aristas, %</p> <p>después de 1 día después de 7 días</p>			
20	+ 0,53 + 1,1 4,0 16,8	ND + 0,5 2,0 11,2	ND ND 0,7 5,2	+ 0,87 + 1,5 4,2 26,0

ND : no determinado.

* : no comprende la corrección para las celdas de superficie.

** ↑↑ significa las sollicitaciones paralelas a la expansión de la espuma

↑ → significa las sollicitaciones perpendiculares a la expansión de la espuma.

25 12/21

4 15 1 42



Tabla I (Continuación)

	Nº del ejemplo	5
5	estabilidad dimensional (a 100°C bajo la humedad ambiente) método de la lámina de alumi- nio de ICI, muestras de 15 x 15 x 1 cm, variación de superficies, % después de 1 día	+ 5,8
10	después de 7 días método según SCHOLTEN, muestras de 5 x 5 x 5 cm variación de la longitud media de las aristas,	+ 8,6
15	% después de 1 día después de 7 días	+ 0,53 + 1,1
20	desmenuzabilidad (método ASTM C 421) pérdida de peso en % después de 2 min. después de 10 min.	4,0 16,8

ND : no determinado.

* : no comprende la corrección para las celdas de superficie.

** ↑↑ significa las solicitaciones paralelas a la expansión de la espuma

25 ↑→ significa las solicitaciones perpendiculares a la expansión de la espuma.

24



24



415142

Continuación)

	5	6	7	8 (ref)
30°C				
Lumi-				
n de				
e 1 día	± 5,8	0	ND	± 4,7
e 7 días	± 8,6	0	± 4,5	± 8,3
e 1 día	± 0,53	ND	ND	± 0,87
e 7 días	± 1,1	± 0,5	ND	± 1,5
M C 421)				
	4,0	2,0	0,7	4,2
	16,8	11,2	5,2	26,0

las celdas de

paralelas a la

perpendiculares

25 B_u



24 JUN 1972

415142

Tabla II



24 JUN 1972

415142

Nº del ejemplo	5	6	7	8 (ref)
<u>Ensayo de inflamabilidad</u> (norma ASTM D 1692)				
clase	auto-extinguible	auto-extinguible	auto-extinguible	combustible
tiempo de vertido después de la extinción seg.	47	43	47	-
duración de la combustión, seg	-	-	-	46
Importancia de la combustión, cm	2,6	3,3	3	12,7
importancia de la combustión, %	20,5	25,9	23,5	100
velocidad de combustión, cm/min	3,3	4,6	3,8	16,6
<u>Ensayo de inflamabilidad (según la norma ASTM E 152)</u>				
clase	auto-extinguible	auto-extinguible	auto-extinguible	combustible
tiempo de vertido antes de la extinción, seg.	132	ND	86	-
duración de la combustión, seg.	-	ND	-	-
importancia de la combustión, cm	17,6	ND	31,5	-
importancia de la combustión, %	61,5	ND	90	-
velocidad de combustión, cm/min.	9,8	ND	22	-

26 Ar

415142



Tabla II

	5
<p>5</p> <p><u>Ensayo de inflamabilidad</u> (norma ASTM D 1692)</p>	
<p>clase</p>	<p>auto extingu</p>
<p>tiempo de vertido después de la extinción seg.</p>	<p>47</p>
<p>10</p> <p>duración de la combustión, seg</p>	<p>-</p>
<p>Importancia de la combustión, cm</p>	<p>2,</p>
<p>importancia de la combustión, %</p>	<p>20,</p>
<p>velocidad de combustión, cm/min</p>	<p>3,</p>
<p>15</p> <p><u>Ensayo de inflamabilidad (según la norma ASTM E 162)</u></p>	
<p>clase</p>	<p>auto extingu</p>
<p>20</p> <p>tiempo de vertido antes de la extinción, seg.</p>	<p>132</p>
<p>duración de la combustión, seg.</p>	<p>-</p>
<p>importancia de la combustión, cm</p>	<p>17,</p>
<p>importancia de la combustión, %</p>	<p>61,</p>
<p>25</p> <p>velocidad de combustión, cm/min.</p>	<p>9,</p>

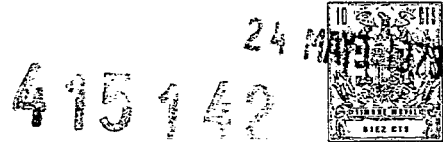


Tabla II

	5	6	7	8 (ref)
extinción	auto- extinguible	auto- extinguible	auto- extinguible	combus- tible
	47	43	47	-
	-	-	-	46
	2,6	3,3	3	12,7
	20,5	25,9	23,5	100
	3,3	4,6	3,8	16,6
	auto- extinguible	auto- extinguible	auto- extinguible	combus- tible
	132	ND	86	-
	-	ND	-	-
	17,6	ND	31,5	-
	61,5	ND	90	-
	9,8	ND	22	-

26 An

415142



Ejemplo 9 (de referencia)

Se trabaja según un modo operatorio análogo al descrito en el ejemplo 7 pero utilizando 100 g de un oligómero de la epiclorhidrina fabricado por adición de 5 moles de epiclorhidrina sobre 1 mol de glicerina. Las características principales de este producto son las siguientes:

	peso específico, 20°C	1,347
10	viscosidad a 20°C, poises	232
	contenido en cloro, %	
	en peso	32,41
	índice de hidroxilo, mg	
	KOH/g de poliol	282
15	índice de coloración Gardner	3
	peso molecular medio me-	
	dido	548

Además de los 100 g del oligómero descrito anteriormente, se utilizan 0,5 g de silicona DC 193, 1,5 g de trietilamina, 30 g de triclorofluorometano y 71,6 g de bis(4-fenilisocianato) de metileno bruto.

El tiempo de batido se eleva a 20 segundos.

Después de 101 segundos se ha formado una



espuma que tiene un peso específico de $35,8 \text{ kg/m}^3$ que es autoextinguible según las normas ASTM D 1692 y E 162.

Las propiedades de resistencia a la flexión y a la compresión de esta espuma son comparables a las de la espuma fabricada en el ejemplo 7. Su estabilidad dimensional es sin embargo netamente insuficiente : las variaciones de la superficie o de la longitud media de las aristas de las muestras de $15 \times 15 \times 1 \text{ cm}$, mantenidas durante 1 día a 100°C bajo la humedad ambiente no son tampoco mensurables debido al hecho del reblandecimiento de las muestras y de la aparición de numerosas grietas.

La comparación de las propiedades de las espumas de poliuretano rígidas fabricadas según los ejemplos 5, 6, 7, 8 y 9 muestran suficientemente que los nuevos poliéteres-polioles clorados según el invento permiten la fabricación de espumas rígidas autoextinguibles que presentan propiedades mecánicas comparables sino superiores a las de las espumas rígidas fabricadas con la intervención de poliéteres-polioles no halogenados y principalmente una buena estabilidad dimensional, propiedad indispensable para el empleo eficaz de las espumas rígidas que no poseen las espumas fabricadas con intervención de poliéteres-polioles clorados de la técnica anterior.

24 MAR 1973



5142

La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Luxemburgo, el 15 de Mayo de 1.972, bajo el Nº 65.359 y el 12 de Febrero de 1.973, bajo el Nº 67005, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
5 vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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:

20

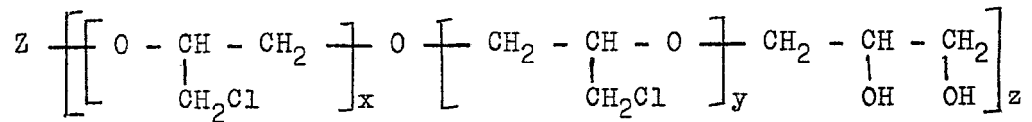
1ª.- Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano por reacción, en presencia de un catalizador y de un agente de formación de espuma usuales de un poliisocianato orgánico con al menos un poliéter-poliol halogenado, caracterizado porque el poliéter-poliol halogenado responde a la fórmula general:

25

21-5-73

- 29 -

415142



5

en la cual z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 12, tales que el valor medio $\overline{x+y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 12 y porque $z(\overline{x+y})$ ó $\overline{x+y}$ representa el valor medio de $x+y$ y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 72 y Z representa un radical orgánico de valencia z .

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque Z representa el radical orgánico bivalente $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2$

20

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque Z representa el radical orgánico saturado no halogenado bivalente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

25

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque Z representa el radical orgánico saturado no halogenado trivalente $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$

5ª.- Procedimiento según la reivindicación

21-5-73

- 30 -

415 142



1ª, caracterizado porque Z representa un radical orgánico no saturado de valencia z.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque Z representa un radical orgánico bromado, saturado o no saturado, de valencia z.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque Z representa el radical orgánico bromado bivalente $-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque Z representa el radical orgánico bromado bivalente $-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}}=\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$

9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque x e y representan números comprendidos entre 0 y 4, tales que el valor medio $\frac{x+y}{2}$ por cadena esté comprendido entre 0 y 4 y que z $\frac{x+y}{2}$ o $\frac{x+y}{2}$ representa el valor medio de x + y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 24.

10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 8ª, caracterizado porque x e y representan números comprendidos entre 0 y 4, tales que el valor medio $\frac{x+y}{2}$ por cadena esté comprendido entre 0 y 4 y que z $\frac{x+y}{2}$ o $\frac{x+y}{2}$ representa el valor



415 142



medio de x + y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 24.

11ª.- Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 24 MAYO 1973

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Recor

15

20

25

RMM
21-5-73

