

418 806



PATENTE DE INVENCION

=====

Ref: Le A 14 586-Spa.

CO7F

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de productos de adición fosforosos.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Ya se conoce la obtención de materiales espumados de poliuretano a partir de polioles y poliisocianatos empleando catalizadores, por ejemplo, aminas terciarias y/o compuestos metálicos. Como agente de propulsión se emplea por regla general agua, y/o compues-

5.



5. tos orgánicos de bajo punto de ebullición, preferentemente halogenoalcanos, tales como monofluortriclorometano. Tales materiales espumados de poliuretano, por lo general, no poseen una resistencia a la inflamación buena, por lo que, para obtener materiales espumados no inflamables, o de difícil inflamación, se han de agregar agentes antiinflamables, por ejemplo, compuestos conteniendo fósforo y/o halógeno.

10. Por la patente alemana 1.130.594 se conoce que a partir de poliisocianatos, en presencia de fosfolinas, sus sales y óxidos, se pueden obtener materiales espumados conteniendo grupos carbodiimida, que, en comparación con los materiales espumados de poliuretano, se destacan en muchos casos por una ininflamabilidad mejorada.

15. También la patente belga 657.835 describe en forma similar la obtención de materiales espumados conteniendo grupos carbodiimida a partir de poliisocianatos en presencia de óxido fosfolínico como catalizador.

20. Estos procedimientos muestran, sin embargo, numerosas desventajas que son un impedimento para la aplicación práctica en la industria. Los materiales espumados que contienen grupos carbodiimida, así obtenidos, que con pesos específicos extremadamente reducidos son primordialmente de células cerradas, muestran como es sabido una fuerte tendencia al encogimiento.

25. Otra desventaja para la aplicación práctica de los procedimientos conocidos resulta del hecho de que el endurecimiento del material espumado, con reducidas concentraciones de catalizador, solo se realiza después de 1 a 2 horas en el molde calentado. Con concentraciones de catalizador superiores (2 - 5 %, referido a la cantidad de isocianato) si bien

30.



5. se pueden obtener materiales espumados tenaces, de rápida terminación de la reacción a temperatura ambiente, la mezcla de reacción reacciona entonces tan rápidamente que la mezcla homogénea del poliisocianato y del catalizador, así como la salida de la mezcla, origina dificultades en la maquinaria (tiempos de iniciación muy rápidos).

10. Por otra parte, los materiales espumados con estructura de policarbodiimida poseen con pesos específicos bajos una excelente ininflamabilidad, de manera que tienen un considerable interés técnico y económico y la solución de los problemas antes mencionados representa, por lo tanto, un considerable progreso técnico.

15. Sorprendentemente se han hallado ahora nuevos catalizadores que permiten la obtención, dentro de los tiempos de iniciación usuales en la tecnología de los materiales espumados de poliuretano, de materiales espumados con estructura de policarbodiimida tenaces, estables a las dimensiones, es decir que no se encogen, que terminan de reaccionar a temperatura ambiente dentro de breve tiempo. Los nuevos catalizadores re-
20. presentan unos compuestos de adición especiales.

El objeto de la presente invención son, por lo tanto, productos de adición compuestos de
a) óxidos fosfolínicos, sulfuros fosfolínicos, óxidos fosfolínicos ó sulfuros fosfolínicos y
25. b) mono-, di- y/o polialcoholes del peso molecular 32 a 250 ó ácidos protónicos que en solución acuosa n/10 tienen un pH entre 1 y 8, o sales metálicas o cloruros de ácidos.

Tienen preferencia los compuestos de adición compuestos de
30. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina, 1-metil-1-oxo-3-clorofosfolina,



1-metil-1-oxo-2,3-diclorofosfolina, 1-metil-1-tio-3-cloro-
fosfolina, 1,3-dimetil-1-oxo-fosfolina, 1-fenil-1-oxo-3-
metilfosfolina, 1-metoxi-1-oxo-fosfolina, 1-metil-1-tio-
-fosfolina, 1-butil-1-oxo-fosfolina y

5. b) mono-, di- ó polialcoholes del peso molecular 32 a 250 ó
ácidos protónicos que en solución acuosa n/10 tienen un
pH entre 1 y 8, o sales metálicas o cloruros de ácido.

Especialmente buenos son los productos de adición com
puestos de

10. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) glicerina
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) etilenglicol
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) ácido oxálico
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) oxiclورو de fósfo
ro
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) HCl
15. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) cloruro de zinc

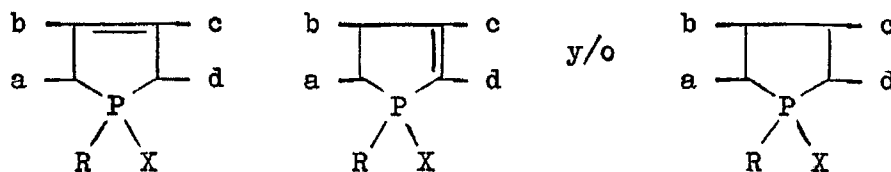
Como ejemplos sean mencionados además los productos
de adición de

- a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) tricloruro de alu-
minio
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) ácido fórmico
20. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) ácido sulfúrico
a) 1-metil-1-oxo-3-clorofosfolina y b) cloruro de zinc
a) 1-metil-1-oxo-2,3-diclorofosfoli
na y b) cloruro de zinc
a) 1-metil-1-oxo-fosfolano y b) cloruro de zinc
a) 1-metil-1-tio-3-clorofosfolina-2 y b) cloruro de cadmio
25. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) acetato de zinc
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) tricloruro de anti
monio
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) cloruro de cadmio
a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) tricloruro de hierro



- 5. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) tetracloruro de titanio
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) cloruro de litio
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolano y b) oxiclорuro de fósforo
- a) 1-metil-1-oxo-3-clorofosfolina y b) oxiclорuro de fósforo
- a) 1-metil-1-oxo-2,3-dicloro-fosfolina y b) oxiclорuro de fósforo
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolano y b) pentacloruro de fósforo
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) pentacloruro de antimonio
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) 1-cloro-1-oxo-fosfolina
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) dicloruro metancfosfónico
- 10. a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) tetracloruro de silicio
- a) 1-metil-1-oxo-fosfolina y b) metil-triclorosilano.

15. Los óxidos de fosfolina, sulfuros de fosfolina, óxidos de fosfolano y sulfuros de fosfolano (componente a)) a emplear para la obtención de los compuestos de adición según la presente invención, son en si conocidos. Como óxidos fosfolínicos, sulfuros fosfolínicos, óxidos fosfolánicos y sulfuros fosfolánicos entran por lo general en consideración los compuestos de fósforo de fórmulas



20. donde R significa un resto C₁-C₁₈-alquilo, un resto C₂-C₁₈-alquenilo, un resto C₆-C₁₄-arilo, un resto C₇-C₂₀-aralquilo, un resto C₁-C₁₈-alcoxi o un resto C₆-C₁₄-aroxi, a, b, c y d son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno (átomos de fluor, cloro, bromo o iodo), un resto C₁-C₄-alquilo, un resto C₂-C₄-alquenilo, un resto C₅-C₁₀-cicloalquilo, un resto C₆-C₁₀-aril

25.



- lo o un resto C₆-C₁₄-aralquilo o grupos de polimetileno o polimetina que junto con dos átomos de carbono adyacentes del anillo heterocíclico forman un anillo cicloalifático y X significa un átomo de oxígeno ó de azufre. Si los restos R y a, b, c y d representan restos alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo, alcoxi o aroxi, entonces estos pueden estar naturalmente sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, por ejemplo, átomos de cloro o por grupos nitro. Con preferencia se emplean:
- 5.
10. 1-metil-1-oxo-fosfolina, 1-metil-1-oxo-3-clorofosfolina, 1-metil-1-oxo-2,3-diclorofosfolina, 1-metil-1-tio-3-clorofosfolina, 1,3-dimetil-1-oxo-fosfolina, 1-fenil-1-oxo-3-metilfosfolina, 1-metoxi-1-oxofosfolina, 1-metil-1-tio-fosfolina, 1-butil-1-oxo-fosfolina.
15. Además entran por ejemplo en consideración:
1-metil-1-tio-fosfolano, 1-metil-1-oxo-fosfolano, 1-fenil-1-oxo-3-metilfosfolano.
- Como mono-, di- y/o polialcoholes a emplear en la obtención de los compuestos de adición según la presente invención, del peso molecular 32 a 250 (componente b)) sean mencionados, por ejemplo:
20. metanol, etanol, butanol, isopropanol, etilenglicol, di- y trietilenglicol, propandiol-1,3 y -1,2, butandiol-1,3 y -1,4, glicerina, trimetilolpropano, hexandiol-1,6, hexantriol-1,2,6. Como polialcoholes se entienden por regla general los alcoholes 3 a 8-valentes. Con preferencia se emplean los monoalcoholes así como los dioles y trioles.
25. Como ácidos protónicos, que en solución acuosa n/10 tienen un pH entre 1 y 8 (así mismo componente b)) entran preferentemente en consideración los ácidos mono- di- y/o po-
- 30.



licarboxílicos con un peso molecular de 46 a 250 así como los ácidos minerales en sí conocidos. Como ejemplos sean mencionados: ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, mono-, di- y tricloroacético, oxálico, fumárico, maléico, adípico.

5. Como ácidos minerales sean mencionados, por ejemplo, el ácido clorhídrico, bromhídrico y iodhídrico, el ácido o-fosfórico, el ácido bórico, el ácido sulfúrico, el ácido fosforoso.

- Como sales (asimismo componente b)), sean mencionadas el cloruro de zinc, el bromuro de zinc (II), el cloruro de zinc (IV), el cloruro de magnesio, el cloruro de calcio, el cloruro de litio, el ioduro de litio, el cloruro de caómio, el cloruro de manganeso (II) y el oxitricloruro de vanadio.
10. Como cloruros de ácido (asimismo componente b)) entran en consideración aquellos que son de naturaleza inorgánica o heteroorgánica y contienen por ejemplo, los elementos S, P, Si, As y Sb. Son adecuados, por ejemplo, cloruro de fósforo (III), oxitribromuro de fósforo, oxiclорuro de fósforo, cloruro de antimonio (V), cloruro de silicio (V), triclorosilano de metilo, dicloruro metanofosfónico, cloruro metanosulfónico, cloruro p-toluenosulfónico, 1-cloro-1-oxofosfolina, etc.
15. 20.

- Para la obtención de los productos de adición según la presente invención se mezclan el componente a) y el componente b) en una proporción molar de 1:20 a 20:1, preferentemente 1:5 a 5:1, con especial preferencia de 3:1 a 1:2. En caso dado se pueden emplear simultáneamente disolventes inertes tales como benceno, éster acético ó acetona y preferentemente cloroformo. Los nuevos compuestos de adición se puede aislar en parte por cristalización.
- 25.

- Los productos de adición de la presente invención representan frecuentemente sustancias olefinosas o compuestos
- 30.



cristalizados que se pueden caracterizar por ejemplo, con ayuda de los espectros infrarrojo y/o RMN, o también con ayuda de la entalpia de formación.

5. Claros desplazamientos en el espectro de RMN se obtienen en las 1-metil-1-oxo- ó bien -1-tio-fosfolinas y -fosfolanos en la formación de la unión en la posición de las bandas de los protones de metilo. En la tabla (1) a continuación se indica la posición de las bandas de estos protones de metilo de las fosfolinas y fosfolanos de partida en dependencia del disolvente en el cual se efectuó la medición. El desplazamiento de las bandas en los compuestos obtenidos se indica en el correspondiente ejemplo siempre que sean utilizados para la caracterización de los compuestos.
- 10.

T A B L A 1

| 15. | 1-metil-1-oxo-fosfolina-2- ó bien -3 | 1-metil-1-oxo-fosfolano | 1-metil-1-oxo-2,3-diclorofosfolina | 1-metil-1-tio-3-cloro-fosfolina-2 |
|-----|---|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | CD ₃ OD 1,67 ppm | | | |
| | CDCl ₃ 1,63 " | 1,61 ppm | 1,78 ppm | 1,93 ppm |
| | CD ₃ OCD ₃ 1,55 " | | 1,75 " | |

20. Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la obtención de productos de adición fosforosos, caracterizado porque un componente a) compuesto de óxido de fosfolina, sulfuros de fosfolina, óxidos de fosfolano o sulfuros de fosfolano, se mezcla con un segundo componente b) compuesto de mono-, di- y/o polialcoholes con un peso molecular de 32 a 250 ó ácidos protónicos, que en solución acuosa n/10 muestran un valor pH entre 1 y 8, o las sales metálicas o los cloruros de ácido, en una proporción molar de 1:20 a 20:1, preferentemente 5:1 - 1:5, con especial preferencia 3:1 - 1:2, en
- 25.



caso dado en presencia de disolventes inertes.

5. Mediante el empleo de los compuestos de adición según la presente invención como catalizadores en la obtención de materiales espumados, que contienen grupos carbodiimida, se logra que también con una elevada concentración de catalizador se mantenga un tiempo de iniciación necesario para una mezcla intensa y extracción de los aparatos mezcladores y, después de comenzar la reacción, la transformación del poliisocianato al material espumado conteniendo grupos carbodiimida se pueda terminar ya a temperatura ambiente dentro de un breve tiempo. Una forma especialmente favorable de llevar la reacción, con lo que se entiende un largo tiempo de iniciación con, después, un proceso de espumación de desarrollo rápido, lo permiten aquellos compuestos de adición en los cuales el componente b) es capaz de reaccionar con isocianatos.

10. Los materiales espumados de policarbodiimida obtenibles, con ayuda de los compuestos de adición según la presente invención, a partir de poliisocianatos poseen por regla general unos pesos específicos de 5 a 100 kg/m³, preferentemente de 10 a 30 kg/m³, son estables en sus contornos y se destacan por una excelente estabilidad térmica, así como una excelente ininflamabilidad. Bajo ininflamabilidad se entiende que los materiales espumados son "autoextinguibles" según
15. ASTM D 1692 ó "de difícil inflamabilidad" según DIN 4102.

20. Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados duros, que llevan grupos carbodiimida, a partir de poliisocianatos, en presencia de catalizadores formadores de grupos carbodiimida, agua y/o agentes de propulsión orgánicos, caracte-
25. 30.



rizado porque como catalizadores se emplean compuestos de adición, compuestos de

- a) óxidos fosfolínicos, sulfuros fosfolínicos, óxidos fosfolánicos o sulfuros fosfolánicos, y
5. b) mono-, di- y/o polialcoholes del peso molecular 32 a 250 o ácidos protónicos, que en solución acuosa n/10 muestran un pH entre 1 y 8, o sales metálicas o cloruros de ácido, en una cantidad de un 0,5 a 20, preferentemente de un 1 a 10% en peso, referido a la cantidad de poliisocianato.

10. En una variante especial de este procedimiento según la presente invención se prepara una mezcla almacenable a temperatura ambiente del poliisocianato y del catalizador así como, en caso dado, los agentes auxiliares de espumación usuales, tales como emulsionantes y/o estabilizadores. El proceso de espumación se puede iniciar entonces mediante un simple calentamiento de la mezcla a temperaturas entre 40 y 200°C, preferentemente 50 - 150°C.
- 15.

Catalizadores preferentes para esta variante del procedimiento son los productos de adición de

20. 1-metil-1-oxo-fosfolina y cloruro de zinc,
1-metil-1-oxo-fosfolina y oxiclорuro de zinc,
1-metil-1-oxo-fosfolina y cloruro de calcio,
1-metil-1-oxo-fosfolina y tricloruro de hierro,
1-metil-1-oxo-fosfolina y tetracloruro de silicio,
25. 1-metil-1-oxo-fosfolina y tetracloruro de titanio,
1-metil-1-oxo-fosfolina y cloruro de aluminio,
1-metil-1-oxo-fosfolina y 1-cloro-1-oxo-fosfolina,
1-metil-1-oxo-fosfolano y cloruro de zinc,
1-metil-1-oxo-fosfolano y oxiclорuro de fósforo,
30. 1-metil-1-oxo-fosfolano y pentacloruro de fósforo.



- Como componentes de partida a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W.Siefgen
5. en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (DAS 1.202.785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftil-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen por ejemplo, en la patente británica
10. 874.430 y 848.671, los arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen en DAS alemana 1.157.601, los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen por ejemplo, en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y la publicación de la patente holandesa 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen por ejemplo en las patentes alemanas 1.022.789
15. 20. 25. 30.



- 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones de solicitud de patente alemanas 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen por ejemplo en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen en las patentes británicas 956.474 y 1.072.956, en la patente americana 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385.

- Con preferencia se emplean según la presente invención los isocianatos aromáticos. También es posible emplear los residuos de destilación, que llevan grupos isocianato, que se obtienen de la obtención industrial de isocianato, en caso de ser disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

- Tienen especial preferencia, por regla general, los poliisocianatos de fácil obtención industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetileno-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y los poliisocianatos que llevan grupos carbodimida, grupos ure



tano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

5. También tiene preferencia el emplear como poliisocianatos los productos de fosgenación sin destilar de la toluidendiamina o las mezclas de 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato y 5 - 60, preferentemente un 10 - 50 % en peso del residuo de destilación que se obtiene en la obtención de toluidendiisocianato, así como mezclas de poliisocianatos tal y como se obtienen por condensación de anilina con formaldehído y ulterior fosgenación, y un 5 - 50, preferentemente un 10 - 30 % en peso del residuo de destilación que se obtiene en la obtención de toluidendiisocianato.

15. Se ha demostrado que los catalizadores según la presente invención son insensibles con relación a los puestos ácido contenidos en las mezclas de isocianato en bruto, por ejemplo, toluidendiisocianato en bruto o diisocianatodifenilmetano en bruto, especialmente los compuestos de cloro.

20. Según la presente invención se prefiere frecuentemente emplear simultáneamente hasta 50 equivalentes %, referido a la cantidad de isocianato, de compuestos con 2 átomos como mínimo de hidrógeno reactivo con los isocianatos del peso molecular 62 a 10.000, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-1,3, hexandiol-1,6, tripropilenglicol, polipropilenglicol del peso molecular 400.

25. Aquí tienen preferencia, especialmente, los compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con los isocianatos de un peso molecular, por regla general, de 400-10.000. Entre estos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, los compuestos que lle-
- 30.



van especialmente dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos con un peso molecular de 800 a 10 000, preferentemente 1000 a 6000, por ejemplo, los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo, poliéteres, politioéteres, poliace-
5. tales, policarbonatos, poliesteramidas, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de
10. reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes, y en caso dado adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también para la obtención de poliésteres los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico ó los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o de sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de
15. naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y en caso dado estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o ser insaturados.
20.

Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como el ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de
25. bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en considera-
30.



- ción, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina,
5. trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiletano, pentaeritrita, quinina, manita, sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los
10. poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaprónico.
- También los poliésteres que entran en consideración según la presente invención, que contienen como mínimo dos,
15. por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo son aquellos de clase en si conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirólico o epiclorohidrina consigo
20. mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla, o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenil
25. propano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen por ejemplo en las publicaciones de solicitud de patente alemanas
30. 1 176 358 y 1 064 938. Frecuentemente tienen preferencia



5. aquellos poliéteres que primordialmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) se componen de grupos OH primarios. También son adecuados los polímeros de vinilo de poliéteres modificados, tal y como se forman por ejemplo, por la polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1 152 536) así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

10. Entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos ó aminoalcoholes. Según el componente Co se trata aquí, en los productos, de politioéteres mixtos, politioéteresteres, politioéteresteramidas.

15. Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

20. Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en si conocida, por ejemplo, los que se pueden obtener por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

25. Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan por ejemplo, los obtenidos de ácidos carboxílicos saturados o insa

30.



turados, polivalentes, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes saturados o insaturados, polivalentes, diaminas, poliaminas y sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

5. Según la presente invención se pueden emplear también los compuestos polihidroxílicos ya conteniendo grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. También se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también resinas de úrea-formaldehído.

10. Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI "Polyurthanes, Chemistry and Technology" editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, págs. 32 - 42 y págs. 44 - 54 y tomo II, 1964, págs. 5 - 6 y 198 - 199, así como en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966 por ejemplo, en las págs. 45 a 71.

20. Además del CO_2 que se forma en la formación del polycarbodiimida se pueden emplear el agua y/o las sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de propulsión. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, metanol, etanol, alcanos halógenosustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro de vinilideno, monofluortriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante la adición de compuestos que se descomponen bajo formación de gases bajo temperaturas superiores a la temperatura ambiente, por ejemplo, de nitrógeno, por

25.

30.



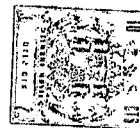
5. ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos tales como azoisobutironitrilo, Otros ejemplos de agentes de propulsión, así como detalles sobre el empleo de agentes de propulsión, figuran en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo en las págs. 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

10. Según la presente invención se emplean además frecuentemente, junto con los compuestos de adición de la presente invención, los catalizadores usuales en la química de los isocianatos. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolino, N-etil-morfolino, N-cocamorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-di-
15. etilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

20. Aminas terciarias que muestran átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

25. Como catalizadores entran además en consideración las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 229 290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

30. Como catalizadores se pueden emplear también bases ni



5. trogenosas, tales como hidróxidos tetraalquilamónicos, además, hidróxidos alcalinos, tal como hidróxido sódico, fenolato alcalino, tal como fenolato sódico ó alcoholatos alcalinos, tal como metilato sódico. También las hexahidrotiazinas se pueden emplear como catalizadores.

Según la presente invención, como catalizadores se pueden emplear también compuestos organo-metálicos, especialmente compuestos orgánicos del estaño.

10. Como compuestos orgánicos del estaño entran en consideración preferentemente las sales del estaño(II) de ácidos carboxílicos, tales como el acetato, octoato, etilhexoato y laurato de estaño(II) y las sales de estaño dialquílicas de ácidos carboxílicos, tal como por ejemplo, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico ó diacetato de estaño dioctílico.

15. Otros representantes de los catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de trabajo de los catalizadores se describe en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser Verlag, München 1966, por ejemplo, en las págs. 96 a 102.

20. Los catalizadores usuales en la química de los isocianatos se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno, reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10 000.

25. Según la presente invención se pueden emplear también aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma). Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceites de ricino
30. o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con



aminas, tal como dietilemina ácido oléica ó dietanolemina áci
do esteárica. También se pueden emplear como aditivos tensio
activos las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos,
tal como del ácido dodecilbencenosulfónico o ácido dinaftil-
5. metanodisulfónico o también de ácidos grasos, tales como el
ácido ricinólico o de ácidos grasos polímeros.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en
consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos com
puestos están, por lo general, constituidos de manera que un
10. copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico estén enla
zados con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizado
res de la espuma se describen, por ejemplo, en la patente
americana 2 764 565.

Según la presente invención se pueden emplear también
15. retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reac
ción ácida, tales como ácido clorhídrico y haluros de ácido
orgánicos, además, reguladores de las células de la clase en
si conocida, tales como parafinas, o alcoholes grasos o dime
tilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes y agentes
20. antiinflamatorios de clase en si conocida, por ejemplo, tris-
-cloroetilfosfato ó fosfato amónico y polifosfato amónico,
además, estabilizadores contra el envejecimiento y contra
los agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efec
to fungiestático y bacterioestático, materiales de carga ta
25. les como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín y
creta.

Otros ejemplos de aditivos tensioactivos, en caso dado
a emplear según la presente invención y estabilizadores, así
como reguladores de las células, retardadores de la reacción,
30. estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación,



5. plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el modo de empleo y de actuación de estos aditivos se describen en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag München 1966, por ejemplo, en las págs. 103 a 113.

10. En determinados casos, tales como, por ejemplo, al espumar productos de fosgenación sin destilar de la toluilendiamina, pudiera ser ventajoso emplear junto con los productos de adición según la presente invención, como catalizadores, un 0,5 a 20, preferentemente un 1 a 10 % en peso, referido a la cantidad de isocianato, de catalizadores formadores de grupos isocianato de la clase en si conocida.

15. Como catalizadores formadores de grupos isocianurato tienen preferencia aquellos que producen una gelificación del isocianato bajo formación de isocianurato a una temperatura de 20°C en el plazo de 10 minutos si se alimentan en una cantidad de 1 - 10 g por 100 g de poliisocianato orgánico, por ejemplo, fenolato sódico, acetato potásico, clorofenolato sódico, 2,4,6-tri-(dimetilaminometil)-fenol, una mezcla de un 80 % de orto- y 20 % de para-dimetilaminometilfenol.

20. Los materiales espumados, obtenibles según la presente invención, poseen excelente ininflamabilidad. Esta se puede mejorar mas aún si se emplean los conocidos inhibidores de la inflamación, tales como compuestos de los halógenos, del nitrógeno, del fósforo y antimonio.

25. La espumación se efectúa según técnicas conocidas, a mano o mecánicamente. Aquí se emplearán ventajosamente instalaciones mecánicas en las cuales una mezcla de activador-
30. -compuesto de adición, agente auxiliar de espumación, en caso



dado polioles, agentes de propulsión y agentes de la ininfla-
mación entre otros, así como el componente isocianato, se ali-
menten a través de bombas independientes.

5. Los materiales espumados obtenibles según la presente
invención se pueden elaborar por ejemplo, a bloques, placas,
bandas, en forma discontinua o continua, en caso dado también
en cintas dobles de transporte. Los materiales, espumados
libremente, tienen por regla general un peso específico de 2-
25 Kg/m³ mientras los materiales espumados en moldes mues-
tran un peso específico de 25 - 100 Kg/m³. Los materiales
10. espumados que llevan grupos carbodiimida son adecuados para
aislamientos del frío y calor de las mas distintas clases.
Debido a su excelente ininflamabilidad se emplean preferen-
temente en la construcción. Debido a su elevada estabilidad
15. térmica los materiales espumados también son adecuados para
el aislamiento de instalaciones industriales, especialmente
instalaciones de calefacción.

Ejemplos:

Ejemplo 1

20. En un matraz de tres cuellos con refrigerador de re-
flujo, termómetro y agitador, se calentaron 1000 g de 1-me-
til-3-oxo-fosfolina a 50°C. Después se gotearon en porcio-
nes, bajo continua agitación, 1430 g de glicerina (2 - 3 g
por minuto). A continuación se calentó la mezcla de reac-
25. ción durante 2 horas a 100°C. Después de enfriar a tempera-
tura ambiente se obtuvo un producto oleaginoso. Las medicio-
nes de la entalpía indican que se ha formado un producto de
adición (vease también el ejemplo 32, así como los ejemplos
comparativos 1 y 2).

30.

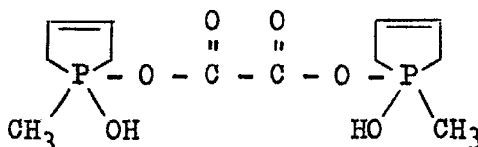


Ejemplo 2

5. Como se ha descrito en el ejemplo 1, se calentaron 1000 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina a 70°C. Después se gotearon en porciones, bajo continua agitación, 1670 g de etilenglicol. A continuación se calentó la mezcla de reacción durante 2 horas a 100°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtuvo un producto oleaginoso. Mediciones de entalpía indican que se ha formado un compuesto de adición.

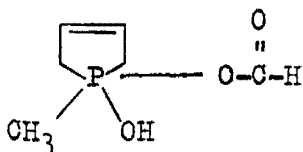
Ejemplo 3

10. Como se ha descrito en el ejemplo 1, se mezclaron íntimamente 1000 g de 1-metil-1-oxofosfolina y 500 g de ácido oxálico a 60°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se había formado un compuesto de adición del p.f. 40 - 42°. A base del espectro infrarrojo y mediciones de RMN se le adjudica al compuesto de adición la siguiente estructura.
- 15.

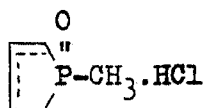


Ejemplo 4

20. Como se ha descrito en el ejemplo 1, se calentaron 1000 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina a 50°. Después se agregaron bajo agitación continua, en porciones, 1150 g de ácido fórmico. Después de enfriar a temperatura ambiente se había formado un compuesto de adición. A base de mediciones de espectro infrarrojo y RMN se le adjudica al compuesto de adición la estructura

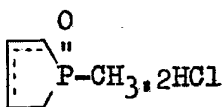


Ejemplo 5



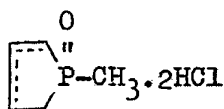
5. Se presentan 58 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina y bajo agitación se conduce gas de HCl seco desde una bombona. La reacción fuertemente exotérmica se mantiene mediante enfriamiento en 100°C. Después de la recepción de 18 g de HCl se termina la reacción. El producto obtenido funde a 94-95°C.

Ejemplo 6



10.

En 58 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se introduce HCl gaseoso seco hasta que baje la reacción fuertemente exotérmica (máxima temperatura de reacción 115°C). Quedan 93 g del compuesto

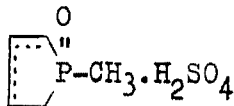


15.

que tiene un punto de fusión de 76°C.

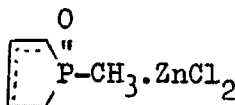


Ejemplo 7



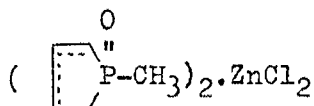
5. A 11,6 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se agregan lentamente 11,5 cc de ácido sulfúrico al 50 % con lo que la mezcla se calienta fuertemente. A continuación se extrae el agua a una temperatura de 100°C y un vacío de 1 Torr. El compuesto formado funde a 38°C. La posición de las bandas de los protones de metilo se ha desplazado a 1,87 ppm (disolvente CD₃OD).

10. Ejemplo 8



15. 1 mol de cloruro de zinc seco se agrega lentamente, bajo agitación, a 1 mol de 1-metil-1-oxo-fosfolina disuelta en cloroformo. La reacción exotérmica se mantiene por enfriamiento en 60°C. Después de separar el cloroformo por destilación queda el compuesto como un aceite. La posición de las bandas de los protones de metileno del compuesto disuelto en CD₃OD se ha desplazado a 1,87 ppm.

Ejemplo 9



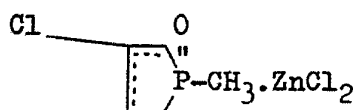
20.

En la forma indicada en el ejemplo 8 se obtiene este compuesto, en reacción exotérmica, en forma de aceite. La posición de las bandas de los protones de metilo del compuesto



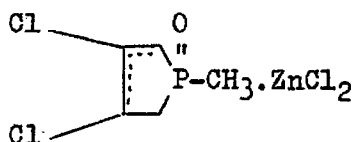
disuelto en CD_3OD se ha desplazado a 1,84 ppm.

Ejemplo 10



5. En la forma indicada en el ejemplo 8 se obtiene este compuesto en reacción exotérmica, en cada caso, de 0,5 moles de 1-metil-1-oxo-3-cloro-fosfolina y 0,5 mol de cloruro de zinc. El compuesto funde a $166^{\circ}C$.

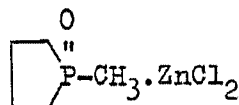
Ejemplo 11



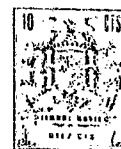
10. De 0,5 mol de 1-metil-1-oxo-2,3-dicloro-fosfolina y 0,5 mol de cloruro de zinc (disolvente cloroformo) se obtuvo el compuesto en una reacción poco exotérmica después de extraer el cloroformo. Funde a $153^{\circ}C$. La posición de las bandas de los protones de metilo del compuesto disuelto en CD_3OCD_3 se ha desplazado a 2,15 ppm.

15.

Ejemplo 12

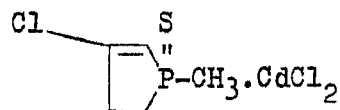


20. Este compuesto se obtuvo de 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolano y 34 g de cloruro de zinc en la forma descrita, en reacción exotérmica. El desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo en el compuesto disuel-

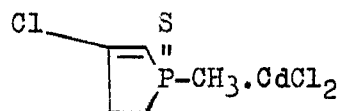


to en CDCl_3 asciende a 1,87 ppm. El compuesto funde a 62°C .

Ejemplo 13

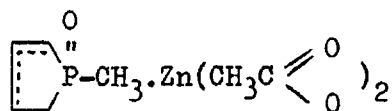


5. De 8,5 g de 1-metil-1-tio-3-cloro-fosfolina-2 y 9,3 g de CdCl_2 se obtiene por reunión y calentamiento a 90°C el compuesto

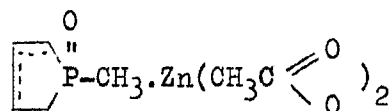


10. El desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo en el compuesto disuelto en CDCl_3 asciende a 2,2 ppm.

Ejemplo 14



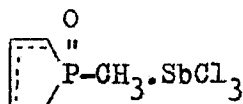
15. 116 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se presentan y se calientan a 100°C . Bajo enfriamiento se agregan en porciones 183,5 g de acetato de zinc. Se forma el compuesto



como aceite. La posición de las bandas de los protones de metilo del compuesto disuelto en CDCl_1 se ha desplazado a 1,95 ppm.

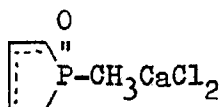


Ejemplo 15



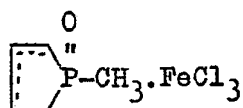
5. A 29 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se agregan lentamente, bajo agitación y enfriamiento, 57 g de SbCl_3 . La reacción fuertemente exotérmica se mantiene en 100° . El producto oleaginoso obtenido muestra, disuelto en CDCl_3 , un desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo a 1,94 ppm.

10. Ejemplo 16



15. Se presentan 29 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina, disueltos en 50 cc de cloroformo y bajo agitación se agregan 28 g de CaCl_2 anhidro. La solución clara formada se libera del cloroformo. El compuesto oleaginoso obtenido muestra un desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo a 1,91 ppm (disolvente CDCl_3).

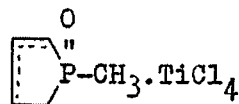
Ejemplo 17



20. 29 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina y 40,5 g de FeCl_3 se hacen reaccionar en 100 cc de cloroformo. Después de extraer el disolvente queda el compuesto que funde a 67°C .

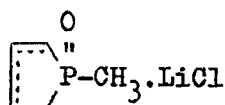


Ejemplo 18



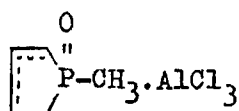
5. A 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina, disueltos en 100 cc de cloroformo, se agregan lentamente 48 g de TiCl_4 . La reacción es muy exotérmica. Después de extraer el disolvente queda un producto amarillo que funde a 33°C . El producto, disuelto en una mezcla de CDCl_3 y CD_3OCD , muestra un desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo a 2,21 ppm.

10. Ejemplo 19



15. A 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina, disueltos en 50 cc de cloroformo, se le agregan rapidamente 11 g de LiCl . La temperatura de reacción sube aquí a 50°C . Se sigue agitando durante dos horas a 60° y de la solución clara formada se extrae el cloroformo. El residuo sólido funde a 165°C .

Ejemplo 20

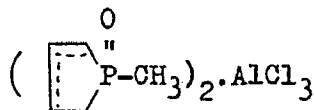


20. A 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina, disueltos en 100 cc de cloroformo, se le agregan 34 g de AlCl_3 . El compuesto que se forma en reacción exotérmica funde, después de extraer el cloroformo, a unos 46°C . El desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo del compuesto disuelto en



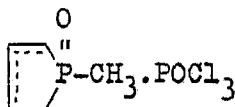
CDCl_3 asciende a 2,09 ppm.

Ejemplo 21



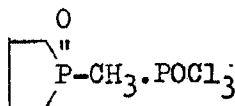
5. A 58 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina, disueltos en 100 cc de cloroformo, se le agregan lentamente 34 g de AlCl_3 . La reacción es muy exotérmica. Después de extraer el disolvente queda un producto sólido que funde a unos 110°C .

Ejemplo 22



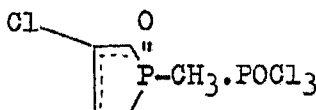
10. A 29 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se le agregan bajo agitación y enfriamiento 38,5 g de POCl_3 . La temperatura sube a 100°C . El compuesto obtenido tiene un punto de fusión de 73°C .

Ejemplo 23



15. A 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolano disuelto en cloroformo se le agregan 39 g de oxiclóruo de fósforo. La reacción es fuertemente exotérmica. El cuerpo sólido que queda después de extraer el disolvente funde a 70°C .

Ejemplo 24

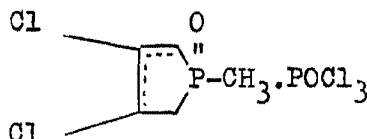


- 20.



76 g de 1-metil-1-oxo-3-cloro-fosfolina se funden y lentamente se agregan 77 g de POCl_3 . El producto obtenido tiene, disuelto en CDCl_3 un desplazamiento de la posición de bandas de los protones de metilo a 3,05 ppm.

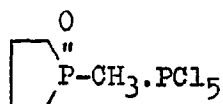
5. Ejemplo 25



A 93 g de 1-metil-1-oxo-2,3-dicloro-fosfolina se le agregan 77 g de oxicloruro de fósforo. El reacción poco exotérmica se disuelve la fosfolina. La mezcla se mantiene durante 45 minutos a 100°C . Solidifica así el producto de reacción (punto de fusión 108°C). Disuelto en una mezcla de CDCl_3 y CD_3OCD_3 muestra el producto un desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo a 3,17 ppm.

10.

Ejemplo 26

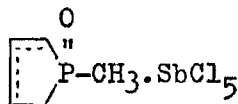


15.

52 g de PCl_5 se suspenden en 100 cc de cloroformo y se gotean 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolano. La mezcla de reacción se pone así a hervir. Después de extraer el disolvente queda un producto que funde a 48°C .

20.

Ejemplo 27

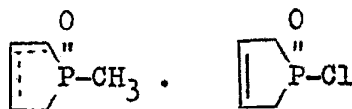


30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se disuelven en 100 cc de cloroformo y lentamente se agregan 75 g de SbCl_5 . El com-



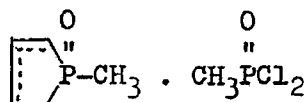
puesto que se forma en reacción exotérmica funde, después de extraer el disolvente, a 133-135°C. El compuesto disuelto en CD₃OCD₃ muestra un desplazamiento de la posición de las bandas de los protones de metilo a 2,39 ppm.

5. Ejemplo 28



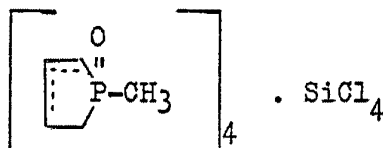
De 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina y 34 g de 1-cloro-1-oxo-fosfolina se obtuvo un producto de adición que fundía a 32°C.

10. Ejemplo 29



15. A 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina, disueltos en cloroformo, se agregan 33 g de dicloruro de ácido metanofosfónico fundido. La posición de las bandas de los protones de metilo del compuesto disuelto en CDCl₃ está en 2,05 ppm.

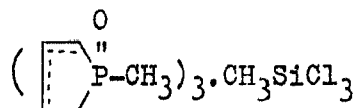
Ejemplo 30



20. 30 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se disuelven en cloroformo y lentamente se agregan 11 g de SiCl₄. La mezcla de reacción se pone así a hervir. El producto obtenido después de extraer el disolvente, disuelto en una mezcla de CDCl₃ y CD₃OCD₃ muestra un desplazamiento de las posiciones de las bandas de los protones de metilo a 2,30 ppm.



Ejemplo 31



5. 29 g de 1-metil-1-oxo-fosfolina se presentan en 100 cc de cloroformo y lentamente se agregan 13,5 g de metiltricloro silano. El compuesto de adición que queda después de separar el cloroformo, disuelto en CDCl_3 , muestra un desplazamiento de las bandas de los protones de metilo a 2,31 ppm.

Ejemplo 32

10. En una copa de papel se preparó una mezcla de 17 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 1 y 1 g de un polisiloxano-polialquilenglicol (como estabilizador de la espuma).

15. A esta mezcla se agregaron bajo mezclado intenso 200 g de un difenilmetanodisocianato en bruto con una viscosidad de 196 cP/25°C y un contenido en isocianato de un 31,1 %, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. La mezcla de reacción se vertió en un molde de papel.

Tiempos de reacción

20. $t_R = 15 \text{ sec}$ $t_R =$ tiempo de agitación
 $t_L = 20 \text{ sec}$ $t_L =$ tiempo de reposo
 $t_A = 80 \text{ sec}$ $t_A =$ tiempo de fraguado
 $t_X = 90 \text{ sec}$ $t_S =$ tiempo de subida
 $t_K = 95 \text{ sec}$ $t_K =$ tiempo libre de pegajosidad

25. El tiempo de reposo es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantiene ópticamente sin variación alguna.

El tiempo de fraguado es el tiempo después del cual la



reacción ha progresado tanto que de la mezcla se pueden estirar a hilos.

Tiempo de subida es el tiempo hasta el cual la mezcla de reacción libremente espumada está aumentando.

5. Tiempo libre de pegajosidad es el tiempo después del cual los objetos que se ponen en contacto con el material espumado ya no se quedan adheridos a su superficie.

El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades físicas:

| | | | |
|-----|--|------------------------|-----------|
| 10. | Peso específico: | 15 kg/m ³ | DIN 53420 |
| | Resistencia a la presión | 0,9 kp/cm ² | DIN 53421 |
| | Resistencia a la flexión en caliente | 130°C | DIN 53424 |
| | Índice de conductibilidad térmica | 0,28 kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| 15. | Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 65/75 K1, F1 | DIN 4102 |

Ejemplo comparativo 1

20. En una copa de papel se preparó una mezcla de 7 g de 1-metil-3-oxo-fosfolina y 1 g de un polisiloxan-polialquilen glicol (como estabilizador de la espuma). A esta mezcla se le agregaron bajo intensa agitación 200 g de difenilmetano-diisocianato en bruto con una viscosidad de 195 cP/25°C y un contenido en isocianato de un 31,1 %, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. La mezcla de reacción se vertió en un molde de papel.

25. Tiempos de reacción

| | | |
|-----|------------------------|-------------------------------------|
| | $t_R = 2 \text{ sec}$ | $t_R =$ tiempo de agitación |
| | $t_L = 2 \text{ sec}$ | $t_L =$ tiempo de reposo |
| | $t_A = 10 \text{ sec}$ | $t_A =$ tiempo de fraguado |
| | $t_S = 20 \text{ sec}$ | $t_S =$ tiempo de subida |
| 30. | $t_K = 50 \text{ sec}$ | $t_K =$ tiempo libre de pegajosidad |



El material espumado obtenido mostraba un fuerte encojimiento. Por esta razón no se pudo efectuar una comprobación de sus propiedades físicas.

Ensayo comparativo 2

5. En una copa de papel se reunieron 7 g de 1-metil-3-oxo-fosfolina, 10 g de glicerina, 1 g de un polisiloxano-polialquilenglicol (como estabilizador de la espuma) y 200 g del isocianato empleado en el ejemplo 32 y se mezcló intensamente. La mezcla de reacción y el correspondiente material espumado mostraron el mismo comportamiento como descrito en el ensayo comparativo 1.

Ejemplo 33

15. En una copa de papel se preparó una mezcla de 16 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 2 y 1 g de un polisiloxan-polialquilenglicol (estabilizador de la espuma). A esta mezcla se le agregaron, bajo intensa mezcla, 200 g de difenilmetano-diisocianato en bruto de un 31,1 % de isocianato y una viscosidad de 195 cP/25°C, preparado por condensación de anilina formaldehído y ulterior fosgenación. La mezcla de reacción se vierte en un molde de papel.

20. Tiempos de reacción:

| | | |
|-----|-------------------------|--|
| | $t_R = 15 \text{ sec}$ | $t_R = \text{tiempo de agitación}$ |
| | $t_L = 25 \text{ sec}$ | $t_L = \text{tiempo de reposo}$ |
| | $t_A = 75 \text{ sec}$ | $t_A = \text{tiempo de fraguado}$ |
| 25. | $t_S = 90 \text{ sec}$ | $t_S = \text{tiempo de subida}$ |
| | $t_K = 100 \text{ sec}$ | $t_K = \text{tiempo libre de pegajosidad}$ |

El material espumado posee las siguientes propiedades físicas:

Peso específico 18 kg/m³ DIN 53420



| | | |
|--|------------------------|-----------|
| Resistencia a la presión | 1,2 kp/cm ² | DIN 53421 |
| Resistencia a la flexión en caliente | 135°C | DIN 53424 |
| Indice de conductibilidad térmica | 0,027 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 65-75 F1, K1 | DIN 4102 |

5. Ejemplo 34

En una copa de papel se prepara una mezcla de 15 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 3 y 1 g de un polisiloxan-polialquilenglicol (estabilizador de espuma). A esta mezcla se agregan, mezclando intensamente, 200 g de difenilmetanodiisocianato en bruto con una viscosidad de 450 cP/25°C y un contenido en isocianato de un 31,2 % obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. La mezcla de reacción se vierte en un molde de papel.

Tiempos de reacción:

| | | |
|-----|-----------------|-----------------------------|
| 15. | $t_R = 20$ sec | tiempo de agitación |
| | $t_L = 30$ sec | tiempo de reposo |
| | $t_A = 90$ sec | tiempo de fraguado |
| | $t_S = 100$ sec | tiempo de subida |
| | $t_K = 110$ sec | tiempo libre de pegajosidad |

20. El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades físicas:

| | | |
|--|------------------------|-----------|
| Peso específico | 16 kg/m ³ | DIN 53420 |
| Resistencia a la presión | 0,6 kp/cm ² | DIN 53421 |
| Resistencia a la flexión en caliente | 125°C | DIN 53424 |
| Indice de conductibilidad térmica | 0,03 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 60-70 K1, F1 | DIN 4102 |

Ejemplo 35

En una copa de papel se prepara una mezcla de 13 g del



5. compuesto de adición descrito en el ejemplo 4 y 1 g de un polisiloxano-polialquilenglicol (estabilizador de espuma). A esta mezcla se le agregan, mezclando intensamente, 200 g de difenilmetanodiisocianato en bruto con una viscosidad de 915 cP/25°C y un contenido en isocianato de un 31,3 %, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. La mezcla de reacción se vertió en un molde de papel.

Tiempos de reacción:

- 10.
- $t_R = 30$ sec tiempo de agitación
 - $t_L = 30$ sec tiempo de reposo
 - $t_A = 80$ sec tiempo de fraguado
 - $t_S = 90$ sec tiempo de subida
 - $t_K = 110$ sec tiempo libre de pegajosidad

15. El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades físicas:

| | | |
|--|------------------------|-----------|
| Peso específico | 13 kg/m ³ | DIN 53420 |
| Resistencia a la presión | 0,4 kp/cm ² | DIN 53421 |
| Resistencia a la flexión en caliente | 130°C | DIN 53424 |
| Índice de conductibilidad térmica | 0,028 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 60-65 F1, K1 | DIN 4102 |

Ejemplo 36

25. En una copa de vidrio se mezclan 8 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 8, 1 g de un polisiloxano-polialquilenglicol (estabilizador de espuma) y 200 g de perpolímero con una viscosidad de 900 cP/25°C y un contenido en isocianato de un 29,5 % que se obtuvo de 46 g de tolulendiisocianato y 12 g de un poliéter del índice OH 550 por adición de óxido propilénico a trimetilolpropano. La mezcla es estable durante 24 horas a temperatura ambiente.



Después se calienta la mezcla durante 30 minutos a 150°C, se obtiene un material espumado tenaz, duro, de las siguientes propiedades físicas:

| | | | |
|----|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Peso específico | 19 kg/m ³ | DIN 53420 |
| 5. | Resistencia a la presión | 1,3 kp/cm ² | DIN 53421 |
| | Resistencia a la flexión en caliente | 120°C | DIN 53424 |
| | Indice de conductibilidad térmica | 0,028 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |

Ejemplo 37

10. Como descrito en el ejemplo 36 se mezclaron íntimamente 7 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 22, 1 g de un polisiloxano-polialquilenglicol (estabilizador de espuma) y 200 g de una mezcla de un 70 % en peso de difenilmetanodisocianato en bruto, obtenido por condensación de anilina formaldehído y ulterior fosgenación, y 30 % en peso del residuo de destilación obtenido en la obtención de toluilendisocianato. La mezcla de isocianato tiene un contenido en isocianato de un 29,1 % y una viscosidad de 1030 cP/25°C. Esta mezcla se calentó después durante 30 minutos a 150°C.

15. Se obtiene un material espumado tenaz, duro, con las siguientes propiedades físicas:

| | | | |
|-----|--|------------------------|-----------|
| | Peso específico | 17 kg/m ³ | DIN 53420 |
| | Resistencia a la presión | 0,9 kp/cm ² | DIN 53421 |
| | Resistencia a la flexión en caliente | 125°C | DIN 53424 |
| 25. | Indice de conductibilidad térmica | 0,031 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| | Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 65-75 K1, F1 | DIN 4102 |



Ejemplo 38

5. En una copa de papel se preparó una mezcla de 15 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 1, 1 g de un polisiloxan-polialquilenglicol (estabilizador de espuma) y 2 g de agua. A esta mezcla se agregaron, bajo intensa agitación, 200 g de una mezcla de isocianato empleada según el ejemplo 37. La mezcla de reacción se vertió en un molde de papel.

Tiempos de reacción:

| | | |
|-----|-----------------|-----------------------------|
| | $t_R = 15$ sec | tiempo de agitación |
| 10. | $t_L = 25$ sec | tiempo de reposo |
| | $t_A = 90$ sec | tiempo de fraguado |
| | $t_S = 110$ sec | tiempo de subida |
| | $t_K = 105$ sec | tiempo libre de pegajosidad |

15. El material espumado obtenido posee las siguientes propiedades físicas:

| | | | |
|-----|--|------------------------|-----------|
| | Peso específico | 11 kg/m ³ | DIN 53420 |
| | Resistencia a la presión | 0,5 kp/cm ² | DIN 53421 |
| | Resistencia a la flexión en caliente | 135°C | DIN 53424 |
| | Índice de conductibilidad térmica | 0,029 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| 20. | Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 80-90 K1, F1 | DIN 4102 |

Ejemplo 39

25. En una copa de vidrio se prepara una mezcla de 7 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 8, 1 g de un polisiloxano-polialquilenglicol (estabilizador de espuma) y 200 g de un toluilendiisocianato en bruto con un contenido en NCO de un 38 % y una viscosidad de 100 cP (a 25°C). Esta mezcla de isocianato tiene una viscosidad de 2060 cP/25°C y un contenido en isocianato de un 33,6 %. Después se almacenó la mezcla



durante 30 minutos a 160°C. Se obtuvo un material espumado y enaz, duro, de las siguientes propiedades físicas:

| | | | |
|----|--|------------------------|-----------|
| 5. | Peso específico | 16 kg/m ³ | DIN 53420 |
| | Resistencia a la presión | 1,2 kp/cm ² | DIN 53421 |
| | Resistencia a la flexión en caliente | 135°C | DIN 53424 |
| | Índice de conductibilidad térmica | 0,032 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| | Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 75-85 F1, K1 | DIN 41C2 |

Ejemplo 40

10. En una copa de papel se prepara una mezcla de 15 g del compuesto de adición descrito en el ejemplo 1, 7 g de N,N', N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-triazina y 1 g de un polisiloxan-polialquilenglicol (estabilizador de espuma).

15. A esta mezcla se le agregaron 200 g de un toluilendiisocianato en bruto con un contenido en NCO de un 38 % y una viscosidad de 100 cP/25°C bajo mezcla íntima. La mezcla de reacción se vertió en un molde de papel.

Tiempos de reacción:

| | | |
|-----|-----------------|-----------------------------|
| 20. | $t_R = 10$ sec | tiempo de agitación |
| | $t_L = 25$ sec | tiempo de reposo |
| | $t_A = 85$ sec | tiempo de fraguado |
| | $t_S = 100$ sec | tiempo de subida |
| | $t_K = 120$ sec | tiempo libre de pegajosidad |

El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades físicas:

| | | | |
|-----|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| 25. | Peso específico | 13 kg/m ³ | DIN 53420 |
| | Resistencia a la presión | 0,9 kp/cm ² | DIN 53421 |
| | Resistencia a la flexión en caliente | 153°C | DIN 53424 |



| | | |
|---|------------------|-----------|
| Indice de conductibilidad térmica | 0,027 Kcal/mhgrd | DIN 52612 |
| Ensayo de combustión (trayecto de quemadura) | 70-80 F1, K1 | DIN 4102 |

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 16 de septiembre de 1972, bajo el número P 22 45 634.4, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
10. en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE ADICION FOSFOROSOS; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de adición fosforosos, caracterizado porque un componente a) compuesto de óxidos de fosfolina, sulfuros de fosfolina, 20. óxidos de fosfolano o sulfuros de fosfolano, se mezcla con un segundo componente b) compuesto de mono-, di- y/o polialcoholes con un peso molecular de 32 a 250 ó ácidos protónicos, que en solución acuosa n/10 muestran un valor pH entre 1 y 8, o las sales metálicas o los cloruros de ácido, en una proporción molar de 1:20 a 20:1, preferentemente 5:1 - 1:5, con especial preferencia 3:1 a 1:2, en caso dado en presencia de
25. disolventes inertes.
- 2ª.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados duros, que llevan grupos carbodimida, a partir de



5. poliisocianatos, en presencia de catalizadores formadores de grupos carbodiimida, agua y/o agentes de propulsión orgánicos, caracterizado porque como catalizadores se emplean compuestos de adición, compuestos de: a) óxidos fosfolínicos, sulfuros fosfolínicos, óxidos fosfolánicos o sulfuros fosfolánicos, y b) mono-, di- y/o polialcoholes del peso molecular 32 a 250 o ácidos protónicos, que en solución acuosa n/10 muestran un pH entre 1 y 8, o sales metálicas o cloruros de ácido, en una cantidad de un 0,5 a 20, preferentemente de un 1 a 10 % en peso, referido a la cantidad de poliisocianato.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean al mismo tiempo hasta un 50 equivalente %, referido a la cantidad de isocianato, de compuestos como mínimo con átomos de carbono reactivos con relación a los isocianatos, del peso molecular 62 a 10.000, preferentemente del peso molecular 400 a 10.000.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque adicionalmente a los catalizadores formadores de grupos carbodiimida se emplean un 0,5 a 20, preferentemente un 1 a 10 % en peso, referido a la cantidad de isocianato, de catalizadores formadores de grupos isocianurato.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque como poliisocianatos se emplean productos de fosgenación de la tolulendiamina o mezclas de 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato y 5 - 60, preferentemente 10-50 % en peso del residuo de destilación que se obtiene en la obtención de tolulendiisocianato.

25. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque como poliisocianatos se emplean preferentemente mezclas de poliisocianatos, tal y como se obtienen por

30.



condensación de anilina y formaldehído y ulterior fosgenación, y un 5 - 50, preferentemente un 10 - 30 % en peso del residuo de destilación que se obtiene en la obtención de toluilendiisocianato.

5. 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque una mezcla almacenable a temperatura ambiente del poliisocianato, del catalizador, así como en caso de aditivos de espumación, en si conocidos, se calienta a 40-200°C, preferentemente a 50 - 150°C.

10. 8^a.- Procedimiento para la obtención de productos de adición fosforosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 11 FEB. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signature]