

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
E 6 MAYO 1973

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 534-Sp.

Inst. Mex. COPIA

437473

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS
DUROS, ININFLAMABLES, CON GRUPOS URETANO.

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

Ya es conocida la obtención de materiales espumados duros, conteniendo grupos uretano, por reacción de poliisocianatos con compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000, en presencia de agua y/o agentes de

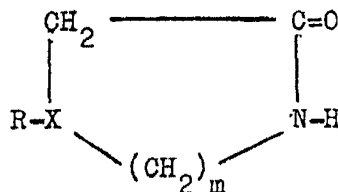


propulsión orgánicos, así como en presencia de inhibidores de la inflamación conteniendo fósforo, empleando simultáneamente activadores, estabilizadores de la espuma y, en caso dado, ulte- riores agentes auxiliares de espumación.

5 En las patentes británicas 919 067 y 1 056 360 se describe el empleo de ésteres de ácido fosfórico o ácidos fos- fóricos como agentes inhibidores de la inflamación en la fa- bricación de materiales espumados que llevan grupos uretano. Sin embargo, se ha demostrado que el empleo de estos agentes
10 inhibidores de la inflamación presenta una serie de desventa- jas.

Los ácidos del fósforo no se podían emplear hasta
15 ahora en sistemas espumables sin graves desventajas. Estas consistían bien en el peligro de un desmoronamiento total o parcial de la espuma, con lo que se frenaba excesivamente la reacción, o bien se presentaban lugares defectuosos, tales co- mo rechupes o agrietamientos en el material espumado termina- do. Además, en muchas formulaciones era necesario aceptar la incompatibilidad del sistema hidrofílico en el sistema hidro-
20 fóbico.

En la publicación alemana DOS 2 129 198 se describe un procedimiento para la obtención de materiales espumados que consiste en emplear compuestos de adición constituidos de 0,1 a 15 moles de agua y un mol de una lactama de la fórmula
25 general



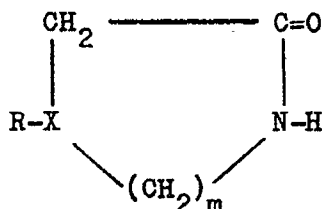


5 donde X significa un grupo CH, donde entonces R significa hidrógeno y m un número entero de 0 a 9, o X significa un átomo de hidrógeno, donde entonces R significa un resto C₁-C₁₈-alquilo, un resto C₇-C₁₅-aralquilo, o un resto piridina, en caso dado sustituido por restos alquilo inferiores (C₁-C₆), y m significa el número 3, y en donde, en caso dado, el agua puede estar sustituida parcialmente por polialcoholes, poliaminas o hidrazinas.

10 Los materiales espumados así obtenidos no muestran sin embargo propiedades satisfactorias contra la inflamación.

15 La invención tiene por cometido evitar las desventajas arriba descritas de los materiales espumados de poliuretano duros conocidos y, además, mejorar claramente la ininflamabilidad con un contenido en fósforo comparable. Este cometido se soluciona con los materiales espumados de poliuretano duros que se ponen a disposición según la presente invención.

20 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados duros, que contienen grupos uretano, resistentes a la inflamación, a partir de poliisocianatos, compuestos que contienen como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular de 100 a 10.000; agua y/o agentes de propulsión orgánicos y agentes inhibidores de la inflamación así como, en caso dado, activadores, estabilizadores de la espuma y ulteriores aditivos, caracterizado porque como mezclas inhibidoras de la inflamación se emplean mezclas que contienen 1 a 99 % en peso de un compuesto de adición constituido de 0,1 a 15 moles de un mono- y/o polialcohol y un mol de una lactama de fórmula general

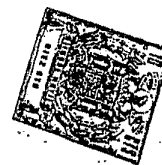


5 donde, cuando X significa un grupo CH, R significa hidrógeno y m representa un número entero de 0 a 9, ó, cuando X significa un átomo de nitrógeno, R significa un resto C₁-C₁₈-alquilo, un resto C₇-C₁₅-aralquilo o un resto piridina en caso
10 dado sustituido por restos C₁-C₆-alquilo y m representa el número 3, y en donde, en caso dado, el agua puede estar sustituida, total o parcialmente, por mono- y/o polialcohol, y 99 a 1 % en peso de un ácido conteniendo fósforo y/o de un éster de ácido fosfórico neutro, y/o de ácido fosfónico y/o de ácido fosforoso.

15 Como componentes de partida, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisocyanatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siegen 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,
20 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2-4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocia-
25



5 nato, 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, naftalen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-poli-
10 metilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y
15 como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliiisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se descri-
20 be en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 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, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la
25
30



patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 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, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3.455.883.

Asímismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-poli metilendiisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alfanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Componentes de partida a emplear según la presente invención son, además, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 100 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmen-



5

te los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquéllos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo poliésteres, poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

10

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

15

20

25

30

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, eti-



lenglicol, 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, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lectonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

Según la presente invención también se pueden emplear los alcoholes polivalentes de bajo peso molecular, arriba mencionados, cuando tienen un peso molecular superior a 100.

También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquéllos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo 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, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano,



5 anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliésteres que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por 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.

15 De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tioglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

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

25 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6),

30



dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

5 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

10 También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxicílicos que ya contienen grupos uretano o ureas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

15 Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

25 Según la presente invención, como agente de propulsión se emplea agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos tales como cloruro metilénico, cloroformo,

30



5 cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluortricloro-
metano, clorodifluormetano, diclorofluormetano, además buta-
no, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se pue-
de lograr también mediante adición de compuestos que se des-
compongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente
10 bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales
como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros
ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el
empleo de los agentes de propulsión se describen en el Kunst-
stoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Hóchtlen,
Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas
108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

15 Según la presente invención se emplean frecuentemen-
te catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamen-
te entran en consideración aquéllos de clase conocida, por
ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributil-
amina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina,
N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,
2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetil-
20 bencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilben-
cilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexila-
mina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -
feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

25 Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno
activos con relación a los grupos isocianato, como catalizado-
res son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina,
N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-eta-
nolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquil-
énicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

Como catalizadores entran en consideración, además,



5 las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984) por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

10 Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquilmfenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotriazinas, además las bases de Mannich, tal y como se obtienen de aminas secundarias, aldehidos y fenoles.

15 Según la presente invención se pueden emplear también como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

20 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutylestánnico dicloruro-dibutylestánnico, diacetato dibutylestánnico, dialauratodibutylestánnico, maleato dibutylestánnico y diacetato dioctylestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

30 Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a



102.

Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

Según la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo, aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma. Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oleica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dime-



5 tilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes
inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por
ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o
polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las in-
fluencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastifi-
cantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestáti-
co, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra
de infusorios, hollín o creta.

10 Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y esta-
bilizadores de espuma, a emplear simultáneamente según la pre-
sente invención, así como de reguladores de las células, re-
tardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibi-
doras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materia-
les de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y
15 bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de
trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Hand-
buch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-
Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

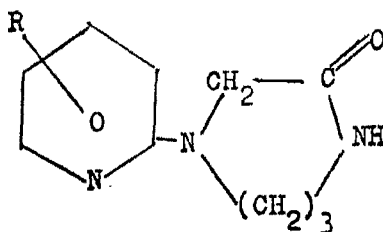
20 Los componentes de reacción se hacen reaccionar se-
gún la presente invención, según el procedimiento de una sola
etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o
el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para
ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se
describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instala-
25 ciones para la elaboración, que también entran en considera-
ción según la presente invención, se describen en Kunststoff-
Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Han-
ser Verlag, Munich 1.966, por ejemplo en las páginas 121 a
205.

30 Los compuestos de adición de lactamas con agua y/o
mono- y/o polialcoholes, a emplear según la presente invención



en mezcla con los ácidos del fósforo y/o los ésteres de fósforo mencionados, son en sí conocidos y se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 129 198.

5 Si en la fórmula general X significa un átomo de nitrógeno y R significa un resto piridina, en caso dado sustituido por restos C_1-C_6 -alquilo, entonces entran en consideración, por ejemplo, los compuestos de la clase



donde R significa C_1-C_6 -alquilo.

10 Como lactamas entran en consideración, por ejemplo: butirolactama, valerolactama, ϵ -caprolactama, 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-etil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-propil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3). Tiene preferencia la ϵ -caprolactama.

15 Como monoalcoholes entran preferentemente en consideración aquéllos con un peso molecular 32 - 500, preferentemente 32 - 300, por ejemplo, metanol, etanol, n- e i-butanol, hexanol, octanol, decanol, dodecanol, octadecanol.

20 Como polialcoholes entran aquí especialmente en consideración los polioles con una valencia de 2 a 8, preferentemente 2 a 4, del peso molecular 62 - 500, preferentemente 62 - 300, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexandiol-(1,6), dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, trimetilolpropano, gli



cerina, pentaeritrita, manosa hidroxietilada y sacarosa, hexantriol-(1,2,6).

5 También los ácidos del fósforo, a emplear según la presente invención en mezcla con los productos de adición de lactama, son en sí conocidos. Como ejemplos de éstos sean mencionados: ácido o-fosfórico, ácido difosfórico, ácido m-fosfórico, y todas las etapas de transición que se obtienen, por ejemplo, de pentóxido de fósforo y agua. Tales ácidos de fósforo se pueden emplear según la presente invención en forma anhidro o, por ejemplo, en solución acuosa. Entran además en consideración los semiésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, o-fosfato de monometilo, de etilo, de dietilo, de ciclohexilo, de metilciclohexilo, de fenilo, de metilfenilo.

15 Asimismo se pueden emplear, según la presente invención, por ejemplo, el ácido fosforoso y sus ésteres ácidos tal y como se conocen ya desde hace tiempo, por ejemplo, el fosforato de dimetilo, de dietilo, de dibutilo, de ciclohexilo, de mono- y difenilo.

20 También entran en consideración, según la presente invención, los ácidos fosfónicos en sí conocidos y sus ésteres de alquilo, de cicloalquilo, de aralquilo y de arilo ácidos. Otros representantes de los ácidos fosfóricos a emplear según la presente invención se desprenden, por ejemplo, de la patente británica 1 056 360.

25 Como ésteres neutros de ácido fosfórico y/o de ácido fosfónico y/o de ácido fosforoso sean mencionados los ésteres neutros de alquilo, cicloalquilo, aralquilo y arilo del ácido fosfórico, del ácido fosfónico y del ácido fosforoso, por ejemplo, los ésteres de metilo, de etilo, de butilo, de ciclohexilo, de bencilo, de fenilo y de metilfenilo, así como

30



también los correspondientes ésteres mixtos. Todos estos compuestos son conocidos, por ejemplo, por la patente británica 1 056 360.

5 Las mezclas a emplear según la presente invención contienen 1 - 99 % en peso del producto de adición de lactama, así como 99 - 1 % en peso del ácido del fósforo y/o de los ésteres de fósforo neutros mencionados.

10 Se ha demostrado que las mezclas del ácido ortofosfórico y de los productos de adición de lactama, por ejemplo, las mezclas de ácido ortofosfórico y del producto de adición de ϵ -caprolactama y trimetilolpropano permiten la espumación de poliisocianatos alifáticos ahora también bajo ausencia de cantidades grandes, hasta ahora necesarias, de catalizadores de estaño, formándose materiales espumados tenaces, altamente sólidos a la luz, que están libres de ácido orto-fosfórico. Se logra además evacuar fácilmente y sin peligro el considerable calor de reacción.

15 Los productos del procedimiento se emplean: como materiales amortiguadores para placas de construcción, elementos de revestimiento de tuberías, techos de vehículos, aislamientos de gran superficie en la construcción de viviendas y naves, depósitos para el almacenamiento de aceite (para contenidos calientes), depósitos de líquidos (para materiales fríos), aislamiento de muebles refrigeradores.

25 Ulteriores detalles de la invención se desprenden de los ejemplos a continuación. Las partes indicadas son partes en peso.

Ejemplo 1

30 60 partes de un asociado ϵ -caprolactama con 1,1,1-trimetilolpropano en proporción molar 1:1 con el índice OH



5 ción, la reacción principal ha terminado después de 20 segundos. El material espumado obtenido es tenaz y de células finas. Tiene un peso específico en bruto de 41 kg/m^3 . La resistencia a la presión en la dirección de espumación es de 0,34 MPa. Una humectación del material espumado sobre chapa conduce al resultado de que después de 7 días se aprecia una corrosión de grado medio.

10 Una combinación de 3 cm del material espumado descrito en el ejemplo comparativo 2 en el lado inferior y 1 cm del material espumado del ejemplo comparativo 1 en el lado superior, ambos materiales espumados pulverizados sobre una placa de cemento de amianto conducen, al aplicar la comprobación según DIN 4102, duración de la resistencia contra chispas en vuelo y calor irradiado, al resultado "aprobado" (superficie quemada $0,18 \text{ m}^2$).

15 Los ejemplos comparativos demuestran la clara superioridad de las combinaciones reivindicadas según la presente invención bajo empleo de lactamas, especialmente en lo que se refiere a reactividad e inhibición de la corrosión.

20 Ejemplo 5

25 65 partes de un poliéster del índice OH 370, obtenido de dietilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, ácido adípico y anhídrido de ácido ftálico, 10 partes de un poliéster del índice OH 280, obtenido de dietilenglicol y anhídrido de ácido ftálico, 19 partes de 1,1,1-trimetilolpropano del índice OH 1260 y 16 partes de ϵ -caprolactama se mezclan a 60°C entre sí hasta que se haya formado una solución clara. A continuación se disuelven en esta solución 13,3 partes de ácido o-fosfórico, asimismo a 60°C . Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega 1 parte de 3-bencil-4-hidroxi-bifenilpoligli

30



coléter como emulsionante, 1 parte de un estabilizador de
polisiloxano, 1,5 partes de N,N-dimetilciclohexilamina, como
activador, y 30 partes de monofluortriclorometano, como agente
de propulsión. A continuación se efectúa durante 30 segundos
5 la mezcla con 138 partes de un polifenil-polimetilen-poliiso-
cianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y
ulterior fosgenación (contenido en NCO 31 %). Después de 53
segundos comienza el proceso de espumación, la reacción prin-
cipal ha terminado después de 96 segundos. El material espuma
10 do obtenido es tenaz y de células finas; y tiene un peso espe-
cífico en bruto de 30 kg/m³. La resistencia a la presión en
dirección de espumación es de 0,17 MPa, la resistencia a la
flexión bajo calor de 91°C. El material espumado es estable
en sus dimensiones a -30°C/3 horas y +100°C/5 horas. El mate-
15 rial espumado contiene una proporción en fósforo de 1,39 %
(referido a la cantidad total de la mezcla espumable). En el
ensayo de combustión con mechero pequeño según DIN 53438 se
alcanza, al llamear la superficie, la valoración F 1 y al lla-
mear los bordes la valoración K 1.

20 Ejemplo 6

65 partes de un poliéster del índice OH 370, obte-
nido de dietilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, ácido adípi-
co y anhídrido de ácido ftálico, 19 partes de 1,1,1-trimeti-
lolpropano del índice OH 1260 y 16 partes de ε-caprolactama
25 se mezclan a 60°C entre sí hasta que se haya formado una solu-
ción clara. A continuación se disuelven en esta mezcla 13,3
partes de ácido o-fosfórico, asimismo a 60°C. Después de en-
friar a temperatura ambiente se agregan 1 parte de 3-bencil-
4-hidroxi-bifenil-poliglicoléter como emulsionante, 1 parte
30 de un estabilizador de polisiloxano, 1 parte de N,N-dimetil-



ciclohexilamina como activador, 5 partes de agua que contiene aproximadamente un 0,1 % de un agente humectador a base de sulfonato, y 30 partes de monofluortriclorometano como agente de propulsión. A continuación se efectúa durante 30 segundos la mezcla con 190 partes de un polifenil-polimetilen-poliisocianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación (contenido en NCO 31 %). Después de 53 segundos comienza el proceso de espumación, la reacción principal ha terminado después de 85 segundos. El material espumado obtenido es tenaz y de células finas. Tiene un peso específico de 24 kg/m³. La resistencia a la presión en dirección de espumación es de 0,14 MPa, la resistencia a la flexión bajo calor de 143°C. El material espumado es estable en sus dimensiones a -30°C/3 horas y +100°C/5 horas. El material espumado contiene una proporción en fósforo de 1,28 % (referido a la cantidad total de la mezcla espumable). En el ensayo de combustión con mechero pequeño según DIN 53438 se alcanza al llamear la superficie la valoración F 1 y al llamear los bordes la valoración K 1.

Ejemplo 7

65 partes de un poliéster del índice OH 370, obtenido de dietilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, ácido adípico y anhídrido de ácido ftálico, 10 partes de un poliéster del índice OH 280, obtenido de dietilenglicol y anhídrido de ácido ftálico, 19 partes de 1,1,1-trimetilolpropano del índice OH 1260 y 16 partes de ε-caprolactama se mezclan a 60°C entre sí hasta que se haya formado una solución clara. Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega 1 parte de 3-bencil-4-hidroxi-bifenil-poliglicoléter como emulsionante, 1 parte de un estabilizador de polisiloxano, 1,5 partes de



5 N,N-dimetil-ciclohexilamina como activador y 2 partes de una
dispersión compuesta de una parte de agua y una parte de la
sal sódica de un aceite de ricino sulfonado como agente de
dispersión así como 15,7 partes de un ácido o-fosfórico acuoso
al 85 %, que asimismo contiene 2,4 partes de agua como
agente de propulsión. A continuación se efectúa durante 20 se-
gundos la mezcla con 161 partes de un polifenil-polimetilen-
poliisocianato, obtenido por condensación de anilina-formal-
dehído y ulterior fosgenación (contenido en NCO 31 %). Des-
10 pués de 25 segundos comienza el proceso de espumación, la
reacción principal ha terminado después de 51 segundos. El ma-
terial espumado obtenido es tenaz y de células finas; tiene
un peso específico en bruto de 32 kg/m³. La resistencia a la
presión en la dirección de espumación es de 0,26 MPa, la re-
sistencia a la flexión bajo calor de 120°C. El material espu-
15 mado es estable en sus dimensiones a -30°C/3 horas y +100°C/5
horas. El material espumado contiene una proporción en fósfo-
ro de 1,39 % (referido a la cantidad total de la mezcla espu-
mable). En el ensayo de combustión con mechero pequeño según
20 DIN 53438 se alcanza, al llamear la superficie, la valoración
F 1 y al llamear los bordes la valoración K 1.

Ejemplo 8

25 65 partes de un poliéster del índice OH 370, obteni-
do de dietilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, ácido adípico
y anhídrido de ácido ftálico, 10 partes de un poliéster del
índice OH 280, obtenido de dietilenglicol y anhídrido de áci-
do ftálico, 19 partes de 1,1,1-trimetilolpropano del índice
OH 1260 y 16 partes de ε-caprolactama se mezclan a 60°C entre
sí hasta que se haya formado una solución clara. Después de
30 enfriar a temperatura ambiente se agregan 1 parte de 3-bencil-
4-hidroxi-bifenil-poliglicoléter como emulsionante, 1 parte



de un estabilizador de polisiloxano, 1,5 partes de N,N-dimetilciclohexilamina como activador, 15,7 partes de un ácido o-
fosfórico acuoso al 85 %, que contiene 2,4 partes de agua como agente de propulsión, así como 10 partes de monofluortri-
5 clorometano como agente de propulsión. A continuación se efectúa durante 30 segundos la mezcla con 145 partes de un polifenil-polimetilen-poliisocianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación (contenido en NCO 31 %). Después de 32 segundos comienza el proceso de espumación, la reacción principal ha terminado después de 47 segundos. El material espumado es tenaz y de células finas; tiene un peso específico en bruto de 31 kg/m^3 . La resistencia a la presión en la dirección de espumación es de 0,19 MPa, la resistencia a la flexión bajo calor de 105°C . El material espumado es estable en sus dimensiones a $-30^\circ\text{C}/3$ horas y $+100^\circ\text{C}/5$ horas. El material espumado contiene una proporción en fósforo de 1,44 %, referido a la cantidad total de la mezcla espumable. En el ensayo de combustión con el mechero pequeño según DIN 53438 se alcanza, al llamear la superficie, la valoración F 1 y al llamear los bordes la valoración K 1.

Observaciones:

El llameado de los bordes de los materiales espumados duros de poliuretano es en general una magnitud crítica. La evaluación K 1 se logra, según el actual estado de la técnica, sólo a partir de aproximadamente un 3 % de fósforo incorporado a través de los agentes protectores contra la inflamación que contienen fósforo incorporable y no incorporable, y que además han de contener por lo general adicionalmente halógeno.

Ejemplo 9

40 partes de un poliéster del índice OH 370, obteni



do de dietilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, ácido adípico y anhídrido de ácido ftálico, 10 partes de un aminopoliéter del índice OH 660, obtenido de etilendiamina y óxido etilénico/óxido propilénico en proporción en peso 43:57, 19 partes
5 de 1,1,1-trimetilolpropano del índice OH 1260 y 16 partes de ϵ -caprolactama se mezclan a 60°C entre sí hasta que se haya formado una solución clara. A continuación se disuelven en esta mezcla 15,7 partes de un ácido o-fosfórico acuoso al 85 %. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 1 parte
10 de 3-bencil-4-hidroxi-bifenil-poliglicoléter como emulsionante, 2 partes de un estabilizador de polisiloxano, 2 partes de N,N-dimetil-ciclohexilamina como activador y 30 partes de monofluortriclorometano como agente de propulsión. Se efectúa a continuación durante 30 segundos la mezcla con 130 partes
15 de un polifenil-polimetilen-poliisocianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación (contenido en NCO 31 %). Después de 25 segundos comienza el proceso de espumación, la reacción principal ha terminado después de 70 segundos. El material espumado obtenido es tenaz y de
20 células finas; tiene un peso específico en bruto de 23 kg/m³. La resistencia a la presión en dirección de espumación es de 0,14 MPa, la resistencia a la flexión bajo calor de 114°C. El material espumado es estable en sus dimensiones a -30°C/3 horas y +100°C/5 horas. El material espumado contiene una proporción en fósforo de 1,58 % (referido a la cantidad total
25 de la mezcla espumable). En el ensayo de combustión con el mechero pequeño según DIN 53438 se alcanza, al llamear la superficie, la evaluación F 1 y, al llamear los bordes, la evaluación K 1.

30

Ejemplo 10



65 partes de un poliéster del índice OH 350, obtenido de dietilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano y ácido adípico, 2 partes de 3-bencil-4-hidroxi-bifenil-poliglicoléter y 2 partes de un estabilizador de polisiloxano se mezclan entre sí. Esta mezcla se agita a continuación con un producto de adición obtenido de 19 partes de 1,1,1-trimetilolpropano, 16 partes de ϵ -caprolactama y 15,5 partes de ácido fosfórico acuoso al 75 % que asimismo contiene 3,9 partes de agua como agente de propulsión. A continuación se efectúa la mezcla con 10 partes de monofluortriclorometano como agente de propulsión y después durante 20 segundos con 200 partes de un poliisocianato, obtenido de un polifenil-polimetilen-poliisocianato (obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, contenido en NCO 31 %) y un poliéster del índice OH 250 (obtenido de 1,1,1-trimetilolpropano y óxido etilénico) en proporción en peso 9:1 (contenido en NCO 26 %). Después de 25 segundos comienza el proceso de espumación, la reacción principal ha terminado después de 52 segundos. El material espumado obtenido es tenaz y de células finas; tiene un peso específico en bruto de 21 kg/m^3 . La resistencia a la presión en dirección de espumación es de 0,16 MPa, la resistencia a la flexión bajo calor de 78°C . El material espumado es estable en sus dimensiones a $-30^\circ\text{C}/3$ horas y a $+100^\circ\text{C}/5$ horas muestra una contracción de un 5 % en volumen. El material espumado tiene una proporción en fósforo de 1,34 % (referido a la cantidad total de la mezcla espumable). En el ensayo de combustión con mechero pequeño según DIN 53438 se alcanza, al llamear la superficie, la evaluación F 1 y, al llamear los bordes, la evaluación K 1.

Ejemplo 11

36 partes en peso de un producto de adición de ba-



5 ja viscosidad de 1 mol de ξ -caprolactama y 1 mol de trimetilolpropano se mezclan con 1 mol de ácido o-fosfórico y 1 mol de agua y se hace reaccionar con 75 partes en peso de hexametilendiisocianato que contiene 0,2 partes en peso de un óxido polietilénico de alto peso molecular como agente elevador de la viscosidad. Después de 4 minutos se inicia una formación igualada de espuma obteniéndose un material espumado elastificado, duro, sólido a la luz.

Ejemplo 12

10 Se procede como bajo el ejemplo 11 pero se emplean 165 partes en peso de un biuretoliisocianato de baja viscosidad que se obtuvo de hexametilendiisocianato y terc. butanol según el procedimiento de la publicación alemana DOS 23 08 015 y que tiene un contenido en NCO de un 23 % y una viscosidad de 3000 cP/20°C. Después de 5 minutos se inicia una formación igualada de espuma obteniéndose un material espumado que está sorprendentemente más fuertemente elastificado, es más duro, tenaz y sólido a la luz. Peso específico: 80 kg/m³.

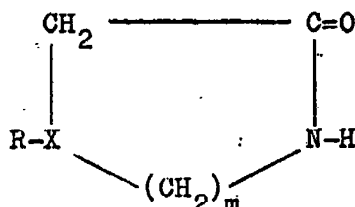
N O T A .-

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse 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
25 Alemania, bajo el número P 24 21 986.1, de fecha de 7 de mayo de 1.974, 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
30 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI



MIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS DUROS, ININ-
FLAMABLES, CON GRUPOS URETANO; caracterizándose por lo si-
guiente:

5 1.- Procedimiento para la obtención de materiales
espumados duros, conteniendo grupos uretano, resistentes a la
inflamación, a partir de poliisocianatos, compuestos conte-
niendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con respec-
to a los isocianatos, con un peso molecular de 100 a 10.000,
agua y/o agentes de propulsión orgánicos y agentes protecto-
res contra la inflamación, así como en caso dado activadores,
10 estabilizadores de la espuma y ulteriores aditivos, caracteri-
zados porque como agentes inhibidores de la inflamación se in-
corporan mezclas que contienen un 1 a 99 % en peso de un pro-
ducto de adición compuesto de 0,1 a 15 moles de un mono- y/o
15 polialcohol y 1 mol de una lactama de fórmula general



donde, cuando X significa un grupo CH, R significa hidrógeno
y m representa un número entero de 0 a 9 ó, cuando X signifi-
ca un átomo de nitrógeno, R significa un resto C₁-C₁₈-alqui-
lo, un resto C₇-C₁₅-aralquilo o un resto piridina en caso da-
do sustituido por restos C₁-C₆-alquilo y m representa el núme-
ro 3, y en donde en caso dado, el mono- y/o polialcohol puede
estar total o parcialmente sustituido por agua y, 99 - 1 % en
peso de un ácido que contiene fósforo y/o de un éster neutro
de ácido fosfórico y/o de ácido fosfónico y/o de ácido fosfo-
roso.

2.- Procedimiento para la obtención de materiales



espumados duros, ininflamables, con grupos uretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 MAYO 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GONZALEZ ARANDA Y BARRERA
D. p. Firmado: L. C. ...
[Handwritten signature]

[Handwritten initials]