

438697

=3 SET. 1975

P.- 60.731

2757 ES

MEMORIA DESCRIPTIVA

C08G

para soliticar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIURETANOS"

17.7.75

- 1 -

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen anillos de isocianurato, y en particular de espuma de poliuretano que contiene anillos de isocianurato, que también se llama espuma de poliisocianurato.

Los poliuretanos que contienen anillos de isocianurato incorporados en el polímero se preparan en general haciendo que un poliisocianato reaccione con un poliol en condiciones que favorecen la trimerización del poliisocianato para formar un derivado de ácido isocianúrico.

Un inconveniente de este método de preparación es que una parte del costoso poliisocianato que entra en la reacción se usa en la formación de los anillos de isocianurato.

Este inconveniente puede evitarse comenzando la reacción a partir de un poliol que contiene un anillo de isocianurato, por ejemplo isocianurato de tris(2-hidroxietilo). No obstante, este compuesto tiene un punto de fusión de más de 100°C, y por lo tanto es difícil de tratar. Se ha propuesto también comenzar el proceso a partir del producto de reacción de ácido isocianúrico, formaldehído y un aminoalcohol que contiene un grupo amino primario o secundario. En este caso, un inconveniente es que los grupos amino incorporados en el poliol actúan como catalizador de las reacciones con isocianatos, de modo que ya no se puede elegir libremente un catalizador que, con respecto a su cantidad y tipo, sea el más adecuado para

las condiciones de tratamiento.

El objeto de esta invención es un procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen anillos de isocianurato, a partir de materiales de partida baratos, en el que los anillos de isocianurato no se obtienen por trimerización de poliisocianatos. Más particularmente, el objeto es la preparación de poliuretanos espumosos que contienen anillos de isocianurato.

Según la invención, puede prepararse poliuretanos que contienen anillos de isocianurato por reacción de:

a. un poliol del grupo que consta de isocianurato de tris-hidroxi metilo, isocianurato de bis-hidroxi metilo, isocianuratos mixtos de hidroxi metil-hidroxi (alcoholo de C_2-C_6), derivados de isocianurato de bis- ó tris-hidroxi metilo o un isocianurato mixto de hidroxi metil-hidroxi (alcoholo de C_2-C_6) en el que uno o más grupos hidroxi metilo se han sustituido por grupos de hidroxi polioximetileno que contienen de 2 a 4 grupos de oximetileno, oligómeros obtenidos por condensación de los compuestos antes citados, derivados de dichos compuestos en los que los grupos hidroxi lo están esterificados y/o esterificados parcialmente, y mezclas de estos compuestos con

b. un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos, y

c. uno o más compuestos que aceleran las reaccio-

nes de grupos isocianato con grupos hidroxilo, si se desea en presencia de un disolvente o mezcla de disolventes, uno o más compuestos que generen un gas en las condiciones de reacción, pigmentos, cargas, agentes reforzantes, agentes tensioactivos, compuestos ignífugos, etc.

Los poliuretanos obtenidos de este modo son autoextinguibles y tienen una alta resistencia a temperaturas más altas. Esto último es notable porque los propios isocianuratos de hidroximetilo comienzan a descomponerse a una temperatura de más de aproximadamente 75°C. Una ventaja especial es que el isocianurato de tris-hidroximetilo puede prepararse de modo muy sencillo a partir de materiales de partida no costosos.

Un objeto particular de la invención es la preparación de espumas de poliuretanos efectuando la reacción en presencia de agentes de expansión. De este modo se obtienen espumas autoextinguibles duras o semiduras, que pueden usarse, entre otras cosas, como material para aislamiento. La aplicación de este material está principalmente en el campo de la construcción de viviendas, edificios de oficinas o servicios, y medios de transporte. Por medio del procedimiento según la invención, pueden obtenerse tanto espumas con alvéolos cerrados como con alvéolos abiertos. La espuma puede usarse como tal o puede transformarse en estructuras en emparedado.

Siempre que se cita en el texto el isocianurato de tris-hidroximetilo, la expresión se usa, si no se especifica otra cosa, en el sentido de incluir las mezclas de isocianurato de tris-hidroximetilo con isocianurato de bis-hidroximetilo y/o con pequeñas cantidades en general, de estos compuestos en los que uno o más grupos hidroximetilo se han sustituido por grupos hidroxipolioximetileno que contienen de 2 a 4 unidades de oximetileno, y/o con oligómeros obtenidos por condensación de los compuestos anteriores. Estas mezclas constan en general de al menos 50 moles %, y en su mayoría al menos 70 moles% del propio isocianurato de tris-hidroximetilo, y en general de 0-30 moles %, y en su mayoría 0-25 moles %, de isocianurato de bis-hidroximetilo.

El isocianurato de bis-hidroximetilo puede prepararse separando formaldehído de isocianurato de tris-hidroximetilo por medios de un cuidadoso tratamiento térmico, por ejemplo a 75-80°C. También el isocianurato de bis-hidroximetilo contiene por lo general cantidades secundarias de oligómeros y similares.

Pueden prepararse isocianuratos mixtos de hidroximetil-hidroxi(alcohilo de C_2-C_6) haciendo reaccionar este isocianurato de tris-hidroximetilo con un oxirano con 2-6 átomos de carbono, haciendo que uno o dos de los grupos hidroximetilo se sustituyan por un grupo hidroxialcohilo superior. Son ejemplos de oxiranos adecuados el óxido de etileno, óxi-

do de propileno, 2,3-epoxibutano y 1,2-epoxihexano. La aplicación de óxido de propileno o compuestos 1,2-epoxídicos superiores dará como resultado la formación de polioles con uno o dos, respectivamente, grupos hidroxilo primarios (los grupos hidroximetilo) y dos o uno, respectivamente, grupos hidroxilo secundarios, de modo que se forma un poliol con grupos hidroxilo de diferentes reactividades, lo que supone ventajas.

En algunos casos es ventajoso que parte de los grupos hidroxilo del isocianurato de hidroxialcohol, por ejemplo como máximo una tercera parte, estén esterificados o esterificados. Con este fin, el isocianurato de hidroxialcohol se hace reaccionar con una proporción en defecto de agente acilante o esterificantes, por ejemplo un ácido, un anhídrido de ácido, cloruro de ácido o alcohol, como un ácido carboxílico alifático, o aromático con 1-7 átomos de carbono, o el anhídrido o cloruro de ácido del mismo, o un alcohol alifático con 1-8 átomos de carbono. En cuanto a las condiciones de reacción que es posible aplicar en esta clase de esterificaciones y esterificaciones, se hace referencia a *Ukrainan Chemical Journal* 30, Nº 2, págs. 198-198 (1964), cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

El isocianurato de tris-hidroximetilo a emplear según la invención puede prepararse haciendo reaccionar ácido cianúrico con formaldehído o con un compuesto que desprende

formaldehído, tal como paraformaldehído. La reacción puede efectuarse, por ejemplo, en agua, o en un disolvente o mezcla de disolventes polares apróticos sustancialmente inertes.

5 Algunos disolventes adecuados son los nitrilos y las cetonas, tales como acetonitrilo, ciclohexanona, metil-etil-cetona, o, por ej. dimetilformamida, dioxano, piridina, o compuestos ignífugos líquidos, tales como fosfato de tris(2-cloroetilo). La reacción de ácido cianúrico con paraformaldehído en un disolvente orgánico transcurre en general más
10 suavemente si hay presente una pequeña cantidad catalítica de ácido o base.

La reacción puede efectuarse a una temperatura de hasta 100°C, y preferiblemente a 50 a 90°C. La presión es de poca importancia: son posibles tanto una presión normal
15 como presiones elevadas.

La proporción de los reaccionantes puede variar entre una proporción molar de formaldehído/ácido cianúrico de 1,5/1 y una de 10/1. Preferiblemente se elige una proporción entre 2/1 y 5/1.

20 El pH parece tener poca influencia durante la reacción, y puede variarse entre valores de 1 a 7 en agua. Preferiblemente, se controla el pH en un valor final de entre 1 y 5.

Una vez completada la reacción, el disolvente puede separarse, por ej. por evaporación a presión reducida. Durante la evaporación se mantiene preferiblemente una tempera-
25

tura de menos de 60°C, y más preferiblemente de aproximadamente 40°C. El isocianurato de tris-hidroximetilo en forma pura es un compuesto sólido a temperatura ambiente, y es difícil de mezclar con los demás reaccionantes que forman el poliuretano. Los polioles que contienen uno o más anillos de isocianurato, polioles que contienen 2 % o más de disolvente en peso, son mucho más fáciles de manejar. Por consiguiente, en el procedimiento según la invención se usan preferiblemente polioles que contienen uno o más anillos de isocianurato, polioles que contienen al menos 2% en peso de disolvente. Ha de recomendarse a este respecto elegir un disolvente que sea volátil en las condiciones de reacción elegidas, o que, como el agua precisamente, reacciona con uno de los componentes formando compuestos volátiles. Si la preparación se efectúa en agua, ésta puede sustituirse por un disolvente orgánico inerte por medio de una destilación azeotrópica.

Otro modo de preparación es dejar que reaccione ácido cianúrico, mientras se está calentando, con paraformaldehído, en agua, o con una disolución acuosa concentrada de formaldehído (por ejemplo de aproximadamente 60% en peso), añadir un disolvente de alta temperatura de ebullición a la disolución formada, y separar después prácticamente toda el agua por evaporación. De este modo puede obtenerse, por ejemplo, una disolución, con un contenido de agua de 2% en

peso, de isocianurato de tris-hidroximetilo en el fosfato de tris(2-cloroetilo) que actúa como disolvente.

5 Si se usa agua como único disolvente, en el procedimiento de la invención se usa preferiblemente poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato, poliol con 3-8% en peso de agua.

10 Se obtienen resultados muy buenos si se emplea poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato y que contiene dimetilformamida con disolvente, preferiblemente en una cantidad de 10-30% en peso. El hecho de que la dimetilformamida no sea completamente inerte con respecto a los poliisocianatos no parece tener consecuencias perjudiciales. Si se emplea isocianurato de tris-hidroximetilo que contiene dimetilformamida y un agente de expansión físico, se pueden
15 obtener espumas microcelulares ligeramente resilientes, que son duras o semiduras en función de la naturaleza y la cantidad de catalizador, y de la cantidad de dimetilformamida. La presencia de un disolvente facilita también el mezclado de los diversos componentes.

20 Pueden usarse también otros polioles en combinación con el poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato. Puede aplicarse por ejemplo, como compuesto modificador y mejorador del flujo, un poliol orgánico, como un alcoholenglicol con 2-12 átomos de carbono o un polioxialcoholenglicol, junto al poliol que contiene uno o más anillos de iso-
25

cianurato. De este modo puede obtenerse una espuma semidura tenaz, que es menos combustible que la espuma convencional de poliuretano.

5 El poliisocianato puede elegirse entre los conocidos poliisocianatos aromáticos, y alifáticos, tales como los toluen-diisocianatos, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, xililen-diisocianato, polimetilen-polifenileno-diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, tetrametilen-diisocianato, dimetil-ciclohexano, ω ω' -diisocianato, e isoforona-diisocianato. En general, se escoge una proporción tal del poliol
10 al poliisocianato que hay contenidos en la mezcla de reacción 1,0 a 1,5, y preferiblemente 1,05 a 1,1, grupos isocianato por grupo hidroxilo. Si hay agua presente en la mezcla de reacción, es necesario añadir una cantidad adicional de poliisocianato correspondiente a al menos 2 grupos isocianato
15 por molécula de agua.

El catalizador puede ser cualquiera de los catalizadores empleados normalmente en la química de los poliuretanos, tales como sales de estaño y complejos de estaño, y
20 compuestos con un átomo de nitrógeno terciario. Algunos ejemplos son la trietilendiamina, trietilamina, N-etilmorfolina, N-metil-N-dimetilaminoetil-piperazina, octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, tetrabutyl-1,3-diacetoxi-diestannoxano, diacetato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño. La cantidad de catalizador puede variar entre 0,01
25 y 5% en peso, calculado con respecto a la mezcla de reaccio-

5 nantes. En general se emplea de 0,05 a 3% en peso. El tipo y la cantidad de catalizador se eligen de tal modo que, en las condiciones de reacción seleccionadas, haya disponible tiempo suficiente para el completo mezclado de los reaccio- nantes y para que el desprendimiento máximo de gas tenga lugar mientras la mezcla de reacción se gelifica. En gene- ral, el mejor modo de conseguirlo es emplear compuestos de estaño como catalizadores.

10 Se obtienen espumas de poliuretano: por el proce- dimiento según la invención efectuando la reacción en pre- sencia de uno o más agentes de expansión. El agente de expan- sión puede actuar químicamente por descomposición, o, como ocurre cuando se usa agua, reaccionando con el poliisociana- to con desprendimiento simultáneo de un gas. Pueden usarse 15 también los agentes de expansión físicos usuales, tales como alcanos halogenados de bajo punto de ebullición, por ej. triclorofluorometano, trifluoroclorometano, cloruro de meti- leno, cloroformo, diclorofluorometano, difluoroclorometano, o dicloroetano. Si se desea, también puede inyectarse aire 20 o un gas inerte en la mezcla de reacción.

Para favorecer el mezclado de los diversos compo- nentes y regular las propiedades de la espuma, pueden incor- porarse también en la mezcla de reacción uno o más compuestos tensioactivos. Pueden emplearse compuestos tensioactivos de 25 los tipos que son muy conocidos en la química de poliuretanos,

como por ej. alcohilos terminados en polioxi, aceites vegetales y ácidos grasos polioxialcoholados, o copolímeros de silicona.

5 La reacción se efectúa mezclando el isocianurato de tris-hidroxi metilo con el poliisocianato, el catalizador y las sustancias auxiliares, si las hay. Para facilitar el mezcla do, el isocianurato de tris-hidroxi metilo puede precalentarse hasta una temperatura de aproximadamente 30 a 50°C. La reac ción transcurre rápidamente gracias a la presencia del cata lizador. En la mayoría de los casos se obtiene una masa sólida en no más de 5 minutos.

10 En la preparación de poliuretano espumoso que contiene anillos de isocianurato ha de tenerse cuidado con el punto de ebullición de cualquier agente físico de expansión que se use. La espumación puede efectuarse sin presión o con alguna contrapresión.

15 Si se desea, la espuma dura o semidura obtenida de este modo puede calentarse a una presión más alta durante algún tiempo más. En general, el calentamiento a 50 a 250°C durante una a 10 horas es suficiente para mejorar la resistencia y las propiedades ignífugas de la espuma.

20 Las espumas de poliisocianurato obtenidas según la invención muestran una estructura regular. En función del método de preparación, la espuma puede tener alvéolos finos de, por ej., 70-150 micras de sección, o pueden tener alvéolos

mayores, de por ej. 0,25 mm de sección.

La densidad de la espuma depende igualmente de las condiciones de reacción, y puede llegar a 10 a 100 kg/m³. Si se desea, pueden alcanzarse también valores superiores. Las espumas con una densidad de entre 10 y 40 kg/m³ son particularmente adecuadas como materiales de aislamiento.

Las espumas obtenidas según la invención son auto-extinguibles y resistentes a temperaturas de 300°C y superiores durante un tiempo corto sin un apreciable deterioro de sus propiedades.

La invención se aclarará con referencia a los ejemplos siguientes, pero no se limita a las realizaciones descritas en ellos.

Ejemplo I

Preparación de isocianurato de tris-hidroximetilo

A. Una suspensión de 516 g de ácido cianúrico en 1200 g de formalina al 30% se calentó a 80°C con agitación. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante otros 30 minutos, período en el que se disolvió todo el ácido cianúrico. La mezcla de reacción se enfrió después a 60°C, después de lo cual se concentró la mezcla de reacción hasta formar un líquido viscoso transparente por evaporación a 55°C y a presión reducida (aproximadamente 15 mm Hg).

El análisis dió los resultados siguientes:

grupos isocianurato (determinados como ácido cianúrico)	58,1% en peso
grupos formaldehído (CH ₂ O)	37,1% en peso
agua	4,0% en peso
proporción molar CH ₂ O/ácido cianúrico	2,75/1

5

En el análisis, los grupos metilol se convirtieron en formaldehído por pirólisis en ácido fosfórico, y se determinaron como tales. El contenido de agua se determinó por valoración de Fisher. El ácido cianúrico se determinó diluyendo isocianurato de tris-hidroximetilo con agua en exceso y precipitando el ácido cianúrico por adición de melamina.

10

B. Se prepararon 850 g de isocianurato de tris-hidroximetilo con un contenido de agua de 7,0% en peso, de la manera descrita en A. Después se le añadieron 250 ml de acetona. La mezcla se sometió a una destilación azeotrópica a 55°C mientras la presión se reducía gradualmente a un valor final de 15 mm Hg. Este proceso se repitió seis veces más. Finalmente se obtuvo un líquido viscoso transparente. El análisis dió los resultados que siguen:

15

ácido cianúrico	53,6% en peso
formaldehído	35,0
agua	1,4
acetona	9,0
proporción molar CH ₂ O/ácido cianúrico	2,81/1

20

25

5 C. Una suspensión de 23,6 g. de paraformaldehído (96%) y 32,5 g de ácido cianúrico en 55 ml de dioxano exento de agua se calentó a 80°C. Se añadió 1 ml de ácido acético y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante otros 45 minutos, y después se enfrió a 60°C. La evaporación a 55°C y presión reducida dió un líquido viscoso transparente. El análisis dió el siguiente resultado:

	ácido cianúrico	46,7% en peso
	formaldehído	30,6
10	ácido acético	0,6
	dioxano	no se determinó
	proporción molar CH ₂ O/ácido cianúrico	2,82/1.

15 D. Una suspensión de 516 g de ácido cianúrico y 375 g de paraformaldehído (96%) en 800 ml de N,N-dimetilformamida seca se calentó a 80°C, después de lo cual se añadieron 3 ml de trietilamina. Después de una reacción durante 90 minutos a 80°C, la mezcla de reacción se enfrió y se evaporó a presión reducida (aproximadamente 1 mm Hg). Se obtuvo un líquido viscoso transparente. El análisis dió el resultado siguiente:

	ácido cianúrico	44,9% en peso
	formaldehído	28,2
	agua	0,06
25	dimetilformamida	25,0
	proporción molar CH ₂ O/ácido cianúrico	2,70/1

Preparación de poliuretano

Se preparó una espuma de poliisocianurato mezclando 100 g del isocianurato de tris-hidroxi metilo obtenido en el ejemplo IA con 18 g de dimetilformamida, 5 g de un compuesto tensioactivo (copolímero de silicona DC 193 de la Dow Corning), 230 g de polimetilen-polifenilen-isocianato y 1 ml de diacetato de dibutilestano en un vaso, por medio de un agitador de alta velocidad. La mezcla se vertió en una caja plana. Al cabo de 15 minutos la mezcla había endurecido con formación de espuma. La espuma microcelular dura obtenida de este modo no era frágil, sino ligeramente resiliente, y podía cortarse bien. La densidad era de 15 kg/m^3 y la conductividad térmica $0,04 \text{ Kcal/m/h/}^\circ\text{C}$. El índice de oxígeno según la ASTM-D 2863-70 era de 22 a 23, y, por tratamiento térmico posterior (8 horas a 150°C), el índice de oxígeno según la ASTM-D 2863-70 era de 24,5.

Ejemplo II

Se preparó una espuma de poliisocianurato a partir de 100 g del isocianurato de tris-hidroxi metilo obtenido en el ejemplo I D, 10 g de emulsionante L. 5340, 130 g de polimetilen-polifenilen-isocianato, 25 g de cloruro de metileno y 0,4 ml de diacetato de dibutilestano, de la misma descripción en el ejemplo I. La espuma microcelular dura, ligeramente resiliente obtenida de este modo tenía una densidad de 24 kg/m^3 , un coeficiente de conducción térmica de $0,04 \text{ kcal/m/h/}^\circ\text{C}$, y,

después de un tratamiento térmico durante 8 horas a 150°C, un índice de oxígeno de 24.

Ejemplo III.

Preparación de isocianurato mixto de hidroximetil-2-hidroxi-propilo

5

10

15

En un matraz provisto de un agitador, una camisa de calentamiento y un refrigerante de reflujo, 828 g de una disolución al 74% en peso de isocianurato de tris-hidroximetilo (relación molar $\text{CH}_2\text{O}/\text{ácido cianúrico} = 2,87/1$) en dimetilformamida, con 0,2% en peso de agua, se mezclaron con 168 g de óxido de propileno y 3,6 g de trietilamina. A continuación, la mezcla de reacción se hizo hervir durante 24 horas, con agitación y reflujo. Durante toda la reacción la temperatura no excedió de 75°C. La temperatura del refrigerante de reflujo se mantuvo en -25°C. Al final de la reacción, el reflujo había cesado prácticamente. De este modo se obtuvieron 995 g de una mezcla que tenía una viscosidad inferior (224,9 cSt a 68°C) a la de la mezcla de partida. El análisis dió los resultados siguientes:

20

isocianurato de hidroximetilo 11,6% en peso (como ácido cianúrico)

idem, más isocianurato mixto de hidroxí-metil-hidroxipropilo 35,2% en peso (como ácido cianúrico)

25

formaldehido	21,5% en peso
agua	0,2% en peso
dimetilformamida	no se determinó

5

El isocianurato de hidroximetilo se determinó diluyendo la mezcla con una cantidad en exceso de agua y haciendo que el ácido cianúrico precipitase por adición de malamina. La cantidad total de isocianurato de hidroximetilo más isocianurato mixto se determinó por valoración con base.

10

Con base, entre otras cosas, en un examen de resonancia de spin nuclear, se estableció que el isocianurato mixto era isocianurato mixto de hidroximetil-2-hidroxi-propilo, y contaba principalmente de isocianuratos de bis-(hidroximetil)-mono(2-hidroxi-propilo).

Preparación de poliuretano

15

100 g del producto obtenido se mezclaron con 20 g de tris-(2-cloroetil)fosfato, 1 g de emulsionante L5340 (Unión Carbide Corp.), 0,05 ml de diacetato de dibutilestano, 5 g de cloruro de metileno y 120 g de polimetilen-polifenil-isocianato (Desmodur 44V) en un vaso de precipitados, con ayuda de un agitador con alto número de revoluciones por minuto. La espuma de poliisocianurato dura con células finas así obtenida tenía una densidad de 45 kg/m³ y un coeficiente de conductividad térmica de 0,034 kcal/m/h/°C.

20

25

El índice de oxígeno, determinado según la ASTM D 2683-70, alcanzaba a 24.

Ejemplo IV

Una suspensión de 516 g de ácido cianúrico y 375 g de paraformaldehído se calentó a 80°C en 300 ml de agua, y se mantuvo a esta temperatura hasta que se hubo disuelto toda la materia sólida (unas 2 horas).

Después de enfriarla en un evaporador giratorio (a presión reducida, 15 mm Hg), la disolución se concentró por evaporación hasta donde fué posible.

Después se añadieron 175 g de tris-(2-cloroetil fosfato y se mezclaron con la masa viscosa. De la disolución resultante se eliminó aún algo de agua posteriormente, también a presión reducida. Durante las operaciones de evaporación para la concentración, la temperatura alcanzó como máximo los 57°C.

El análisis dió los resultados siguientes:

ácido cianúrico	48,4% en peso
formaldehído	33,6% en peso
tris-2-(cloroetil)fosfato	15,5% en peso
agua	2,2% en peso

proporción molar $\text{CH}_2\text{O}/\text{ácido cianúrico}$	2,99
---	------

Se preparó espuma de poliisocianurato mezclando 50 g de isocianurato de tris-hidroximetilo así obtenido con 50 g de "Desmophen" FWFA-O (producto comercial de Bayer A.G., o sea un poliol, con un índice de hidroxilo de

325-375), 15 g de cloruro de metileno, 0,2 ml de diacetato de dibutilestano y 157,5 g de polimetilen-polifenil-isocianato (Desmodur 44V) en un vaso de precipitados, con ayuda de un agitador de alto número de rpm.

5

La espuma dura con alvéolos finos obtenida de este modo tenía una densidad de 33 kg/m^3 y un coeficiente de conductividad térmica de $0,036 \text{ kcal/m/h/}^\circ\text{C}$. El índice de oxígeno, determinado según la ASTM D2863-70, alcanzaba un valor de 25.

10

La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Holanda el 20 de Junio de 1974 bajo el número 74 08244 y el 12 de Junio de 1975, bajo el número 75 06981, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-

17.7.75

sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para preparar poliuretanos que contienen anillos de isocianurato a partir de un poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato, que se caracteriza porque un poliol del grupo que consta de isocianurato de tris-hidroxi metilo, isocianurato de bis-hidroxi metilo, isocianuratos mixtos de hidroximetil-hidroxi-(alco-
10 hilo de C₂-C₆), derivados de isocianuratos de bis- ó tris-hidroxi metilo o un isocianurato mixto de hidroximetil-hidroxi(alcohilo de C₂-C₆) en el que uno o más grupos hidroxime-
15 tilo se han sustituido por grupos hidroxipóioximetileno que contienen 2-4 grupos oximetileno, oligómeros obtenidos por condensación de los compuestos anteriores, derivados de dichos compuestos en los que los grupos hidroxilo están ete-
20 rificados y/o esterificados parcialmente, y mezclas de estos compuestos, se hace reaccionar con un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos, en presencia de uno o más compuestos que aceleran la reacción de los grupos isocianato con grupos hidroxilo.

25 2ª.- Un procedimiento para preparar un poliureta- no que contiene anillos de isocianurato, que comprende ha-
cer reaccionar isocianurato de tris-hidroxi metilo o una mez-
cla de isocianuratos tal como se ha definido anteriormente,

con un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos, en presencia de uno o más compuestos que aceleran la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato es un isocianurato mixto de hidroximetil-2-hidroxi-alcoholo.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato es un isocianurato mixto de hidroximetil-2-hidroxi-propilo.

15 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que, además del poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato, también se emplean uno o más polioles diferentes.

20 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la reacción se efectúa en presencia de uno o más agentes de expansión, con lo que se obtiene un poliuretano espumado.

25 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente.

 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el material de partida de poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato contiene al menos 2% en peso de disolvente.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª o la reivindicación 8ª, en el que el disolvente es una cetona alifática o cicloalifática, un nitrilo alifático o cicloalifático, dimetilformamida, dioxano o piridina, o una mezcla que contiene dos o más de dichos disolventes.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el material de partida de poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato contiene de 3% a 8% en peso de agua como disolvente.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 9ª, en el que el material de partida de poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato contiene de 10% a 30% en peso de dimetilformamida como disolvente.

12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el material de partida de poliol que contiene uno o más anillos de isocianurato se precalienta a una temperatura de entre 30ª y 50ª antes de mezclarlo con los demás reaccionantes.

13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que la reacción se efectúa en presencia de uno o más compuestos tensioactivos.

14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª y 5ª a 13ª, en el que se usa como material de partida isocianurato de tris-hidroximetilo que se

5 ha obtenido por reacción de ácido cianúrico con formaldehido en forma de paraformaldehido en una proporción molar de 1:2 a 1:5, en un disolvente orgánico polar aprótico y sustancialmente inerte, en presencia de una proporción catalítica de ácido o base.

15^a.- Procedimiento para preparar poliuretanos.

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

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

Madrid, -3 SET. 1975
P.A.

15 Oscar de Elizaburu
Por Poder
Oscar de Elizaburu

20

25