

Is. No.: CO85, CO86

memoria descriptiva

439265

CLASE DE REGISTRO

Una Patente Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

The Upjohn Company.
-sociedad EE.UU.-

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Kalamazoo, Michigan (EE.UU.)
301 Henrietta Street.

OBJETO

"Procedimiento para la preparación de una espuma de pulverización en que la principal unidad polimérica - recurrente es isocianurato".

INVENTORES

Robert John LOCKWOOD (ambos súbditos de EE.UU.)
Richard Hatheway ROESS. (EE.UU.).

PRIORIDAD:

Solicitud Pte. EE.UU. Serial nº 486.828 del 9-7-1974.

BAD ORIGINAL

1 El presente invento se relaciona con la preparación
de espumas de pulverización polímeras y concierne particularmente
5 a una nueva combinación catalizadora para la trimerización de poliisocianatos a espumas de pulverización de poliisocianurato.

Se conocen en la técnica espumas rígidas de poliisocianurato teniendo resistencia a la llama y al calor, así como una excelente capacidad de aislamiento térmico. La técnica anterior describe métodos para preparar tales espumas haciendo
10 reaccionar un poliisocianato orgánico con un catalizador - trimerizador en presencia de un agente hinchaador y una proporción menor (usualmente menos de 0,5 equivalentes por equivalente de poliisocianato) de un polioli; véase, por ejemplo, las
15 patentes de EE.UU. núms. 3.516.950, 3.520.868, 3.620.986, 3.625.872, 3.635.848, 3.725.319, 3.745.133, patente británica nº 908.337 y patente federal alemana 1.112.285.

Los métodos arriba mencionados exigen que el proceso de espumación se efectúa conjuntamente por lo menos con
20 dos reacciones formadoras de polímero; a saber, la formación de isocianurato procedente de la homopolimerización del isocianato empleado y la cantidad menor de formación de poliuretano resultante de la reacción de un polioli con el isocianato. Se manifiestan dificultades, particularmente en aplicaciones
25 comerciales, debido a la variación en proporciones relativas de las dos reacciones de polimerización. La formación de poliuretano frecuentemente se inicia antes de la formación de trimerización, dando así dos etapas separadas de subida en el
perfil general de subida de espuma.

1 Estas dificultades se acentúan en el caso de apli-
cación de espumas de poliisocianurato por técnica de pulveri-
zación. Por lo tanto, hasta ahora ha sido necesaria, cuando
se pulverizaban espumas de este tipo, emplear temperaturas -
5 de substrato relativamente calientes, por ejemplo, 60° F, -
con el fin de conseguir los tiempos rápidos de subida de es-
puma requeridos y para obtener apropiada cura y adherencia -
de la espuma al substrato. El resultado de incrementar sim-
plemente la concentración de catalizador, de la técnica ante-
10 rior, en un intento de conseguir características de subida -
rápida, junto con buena cura de espuma, y adherencia al subs-
trato cuando se pulverizaba sobre substratos fríos, es, tan-
to adherencia pobre, como cura de espuma pobre, con pérdida
concomitante en propiedades de espuma. A causa del papel crí-
15 tico, que representa la naturaleza y la proporción del cata-
lizador en la preparación de espumas de poliisocianurato, -
hasta ahora no ha sido posible encontrar un catalizador que
rindiese satisfactoriamente, a bajas temperaturas de aplica-
ción y que adicionalmente diese una espuma, que poseyese bue-
20 na adherencia al substrato.

 Ahora los titulares han encontrado un procedimien-
to que está libre de las arriba citadas dificultades y que -
es particularmente útil en sistemas de espuma de pulveriza-
ción, en que la espuma de poliisocianurato debe aplicarse a
25 bajas temperaturas a un substrato frío.

 Este invento comprende un procedimiento para la pre-
paración de una espuma de pulverización, en que la principal
unidad de polímero recurrente es isocianurato, comprendiendo
30

1 dicho procedimiento el reunir, en presencia de un agente hinchador, bajo condiciones de espuma de pulverización:

(a) Un poliisocianato aromático;

(b) Una cantidad menor de poliol; y

5 (c) Un catalizador para trimerizar dicho poliisocianato, comprendiendo:

(i) N,N-dimetilciclohexilamina; y

(ii) Una sal de ácido tetra(alquilo inferior) amonio inferior-alcanólico.

10 El invento también comprende las espumas de pulverización celular producidas de acuerdo con el procedimiento arriba indicado.

15 El término de "alquilo inferior" significa compuestos de alquilo teniendo de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y sus formas isoméricas.

20 El término de "ácido inferior-alcanólico" significa un ácido alcanólico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, tales como fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanólico, hexanólico, heptanólico, octanólico y sus formas isoméricas.

25 Como se ha discutido arriba, la necesidad de equilibrar dos reacciones diferentes, es decir, la que conduce al uretano y la que conduce al isocianurato, en la preparación de poliisocianuratos hace particularmente importante la elección del catalizador. Esto es especialmente cierto en la preparación de sistemas para aplicación por técnicas de pulverización.

30

1 Es un objeto del presente invento preparar políme--
ros celulares de poliisocianuratos resistentes a alta tempera-
tura y fuego, particularmente por aplicación de rociado sobre
una variedad de materiales de sustrato. Es otro objeto del -
5 presente invento preparar espumas de pulverización de poliiso-
cianato poseyendo las antes mencionadas propiedades usando -
equipo de pulverización de espuma de poliuretano normalizado,
fácilmente obtenible y conocido en la técnica. Es todavía otro
10 objeto del presente invento el hacer posible pulverizar las -
espumas de poliisocianurato a temperaturas ambientes y de -
sustrato por debajo de aquellos niveles considerados como -
normales, por ejemplo, por debajo de 60°-80° F. En todavía -
otro objeto del presente invento se desea pulverizar las espu-
15 mas para conseguir los antes mencionados objetivos sin la ne-
cesidad de recurrir a más altas temperaturas de los componen-
tes reactivos, que aquellas generalmente empleadas en la téc-
nica. En todavía otro objeto del presente invento se desea pre-
parar espumas de pulverización de poliisocianurato que curan
20 rápidamente y todavía poseen buenas propiedades de aislamien-
to térmico.

Se ha encontrado por los titulares que una combina-
ción particular de cocatalizador expuesto aquí, permite la -
formulación de sistemas de pulverización, que cumplen con los
25 objetivos antes mencionados. La combinación de cocatalizador
del presente invento, procura espumas de pulverización de po-
liisocianurato teniendo excelente adherencia a una variedad -
de sustratos encontrados normalmente en la técnica de espu-
ma de pulverización. De modo sorprendente e inesperado, esta

30

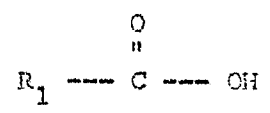
1 propiedad se mantiene sin considerar si la espuma es pulveri-
zada en condiciones de temperatura ambiente normal o a tempe-
raturas tan bajas en que las espumas de pulverización de la
técnica anterior, no se adherirían a un sustrato. En otra -
5 ventaja resultante del uso de la combinación del cocataliza-
dor del presente invento, las espumas se pulverizarán a ba-
jas temperaturas, según se ha mencionado arriba, no sólo pa-
ra mantener su excelente adherencia, sino también para mante-
ner todas las demás propiedades físicas, que resultarán evi-
dentes posteriormente.

La nueva combinación de catalizador del presente -
invento comprende los ingredientes arriba expuestos. Los com-
ponentes de cocatalizador son reunidos durante o inmediata-
mente antes de la reacción de trimerización del poliisociana-
to. En una etapa opcional, la amina terciaria y la sal cua-
ternaria, pueden mezclarse previamente o almacenarse como -
una mezcla.

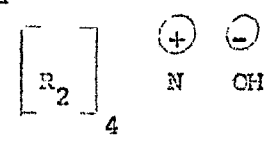
Los componentes de la combinación de catalizador -
del invento y los alcances de concentración de dichos compo-
nentes, se exponerán más abajo en detalle, en la forma de tan-
tos por ciento molares. Debe entenderse que la suma total de
las concentraciones de tanto por ciento molar individual, ele-
gidas para cada componente, tienen que equivaler a 100 moles
por ciento. También debe entenderse que la concentración de
un componente puede variarse dentro de los alcances especifi-
cados en tanto que se haga el ajuste apropiado en el compo-
nente restante, de modo que el total sea igual a 100 moles -
por ciento. Este método de indicar las proporciones de los -

1 dos componentes de cocatalizador se adopta para definir los
 parámetros del mismo cocatalizador. Sin embargo, cuando se -
 describirán más abajo ejecuciones particulares del uso del -
 cocatalizador, por ejemplo, en la preparación de un polímero
 5 celular de poliisocianurato de pulverización, los importes -
 de los componentes del cocatalizador se expondrán en térmi--
 nos absolutos.

(1) El componente de sal cuaternaria del sistema -
 cocatalizador se explica ventajosamente en una proporción en
 10 el alcance desde alrededor de 15 moles por ciento hasta alre
 dedor de 97 moles por ciento del cocatalizador y, preferente
 mente, en el alcance desde alrededor de 40 moles por ciento
 hasta alrededor de 95 moles por ciento. Las sales son propa
 15 radas reuniendo el apropiado ácido alcanóico según se defini
 rá más arriba y representado por la fórmula

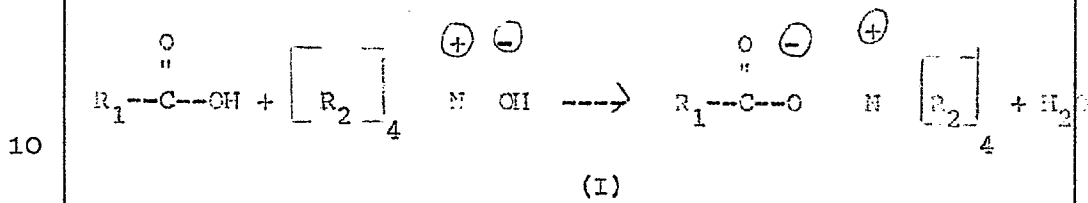


en que R₁ representa hidrógeno o alquilo de 1 a 7 átomos de
 20 carbono, con el apropiado hidróxido de amonio cuaternario de
 la fórmula



en que R₂ es un alquilo inferior según se define arriba. Se -
 25 entiende que R₂ puede ser igual o diferente de R₁. Además,
 los cuatro residuos R₂ pueden ser iguales o pueden seleccio
 narse independientemente de diferentes grupos de alquilo in
 ferior. A título de ilustración, al preparar las sales de -
 amonio cuaternarias, el ácido alcanóico es añadido lentamen-

1 te a una solución metanólica del hidróxido cuaternario, que
está a una temperatura lo bastante alta para causar la desti-
lación del metanol, pero bien por debajo del punto de ebulli-
ción del ácido que se está añadiendo. La eliminación de to-
5 dos los volátiles, incluyendo agua de producto secundario, a
presión reducida, produce un compuesto (I) según se ilustra
por la siguiente ecuación



Ejemplos típicos del ácido de partida incluyen: -
ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butíri-
co, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido
15 heptílico, ácido caprílico, ácido 2-metilhexanóico, ácido -
2-metilhexanóico, ácido neopentanóico y semejantes. Ejemplos -
típicos del hidróxido de amonio cuaternario de partida inclu-
yen: hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetila-
monio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de tetraocti-
20 lamonio, hidróxido de trimetiletilamonio, hidróxido de tribu-
tiletilamonio, hidróxido de trietilbutiletilamonio y semejan-
tes. Las proporciones de reactivos empleados para preparar -
el compuesto (I) pueden estar en una proporción molar de -
1 : 1, pero ventajosamente el componente de ácido carboxíli-
co está presente en exceso.

Una clase particularmente preferida de sales de la
fórmula (I) consiste en las siguientes: acetato de tetrameti-
lamonio, acetato de tetraetilamonio, propionato de tetrameti-
lamonio, octanoato de tetrametilamonio y 2-etilhexanoato de

1 tetrametilamonio. Una sal de amonio cuaternaria, particularmente preferida, teniendo la fórmula (I) es 2-etilhexanoato de tetrametilamonio.

5 Las sales (I) pueden ser esiladas en forma sólida por secado en un horno y horno de vacío, o usando cualquier método normalizado para secar sólidos, conocido para los expertos en la materia y puede usarse a continuación en forma sólida en el sistema de cocatalizador del presente invento.

10 En una ejecución preferida del invento, las sales (I) son empleadas en el cocatalizador en combinación con un diluyente. El diluyente puede añadirse a las sales (I) después de aislamiento de estas últimas desde la mezcla de reacción o, preferentemente, el diluyente es añadido a la mezcla de reacción después de haberse añadido todo el ácido carboxílico y después de haberse destilado por encima el metanol. Después de haberse añadido el diluyente, la mezcla de reacción es calentada bajo vacío para asegurar la eliminación de cualquier metanol restante y agua. La solución resultante es entonces empleada en la combinación cocatalizadora del invento.

15 Ejemplos de diluyentes para las sales (I) incluyen polioles de bajo peso molecular, tales como etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, dibutileno glicol, tetraetileno glicol, glicerol, los glicoles de polietileno líquidos, tales como los glicoles de polioxi-
25 tileno, preparados por la adición de ácido de etileno al agua, etileno glicol o dietileno glicol, y semejantes. Cellosolve, butil Cellosolve, Carbitol, metil Carbitol, butil Carbitol, y semejantes; etanol-amina, dietanolamina, trietanol-

1 mina y disolventes apróticos dipolares, tales como dimetilfor
mamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetil sulfoxi
do y semejantes y mezclas de cualesquiera de los disolventes
arriba citados. Una clase de diluyentes particularmente prefe
5 rida consiste en etileno glicol, dietileno glicol, trietileno
glicol, polietileno glicol 400, y sus mezclas. Un diluyente -
particularmente preferido es etileno glicol. La concentra- -
ción de la sal (I) disuelta en el diluyente no es crítica y -
puede variar desde alrededor de 20 por ciento hasta alrededor
10 de 80 por ciento de peso. Cuando una mezcla de diluyente se -
usa, la proporción de peso de un diluyente respecto al otro,
es ventajosamente desde alrededor de 10 hasta alrededor de 90
por ciento de peso y preferentemente desde alrededor de 25 -
hasta alrededor de 75 por ciento de peso.

15 (2) El componente de amina terciaria de la combina-
ción de cocatalizador, es decir, N,N-dimetilciclohexilamina -
se emplea ventajosamente en la combinación en una proporción
en el alcance desde alrededor de 3 moles por ciento hasta al-
rededor de 85 moles por ciento y, preferentemente de alrede-
20 dor de 15 moles por ciento hasta alrededor de 60 moles por -
ciento.

Mientras que la combinación de catalizador arriba -
descrita requiere específicamente el uso de dos diferentes -
componentes catalizadores en combinación, debe entenderse que
25 esto no excluye la presencia, en la combinación del cataliza-
dor, de adicionales componentes o agentes capaces de causar -
la trimerización de un poliis cianato, a condición de que es-
ten presentes los dos componentes arriba discutidos.

30

1 Los polioles empleados para preparar espumas de poliisocianurato de acuerdo con el presente invento, pueden incluir cualesquiera de los polioles expuestos en la patente de EE.UU. nº 3.745.133, incorporada aquí como referencia, o de algunos de aquellos conocidos en la técnica como útiles a modo de componente menor en la preparación de espumas de poliisocianurato; véase arriba. Dichos polioles pueden ser añadidos separadamente durante la trimerización del componente de poliisocianato, o pueden hacerse reaccionar previamente con el poliisocianato, para formar un prepolímero terminado de isocianato que subsiguientemente se trimeriza. Los polioles son empleados ventajosamente en el alcance desde alrededor de 0,01 equivalente hasta alrededor de 0,5 equivalente por equivalente de isocianato.

15 Los poliisocianatos empleados en la preparación de espumas de poliisocianurato de acuerdo con el presente invento, pueden ser cualesquiera de los poliisocianatos convencionalmente empleados en la técnica para este propósito anteriormente; véase la técnica citada arriba. Ventajosamente, con el fin de obtener espumas teniendo resistencia al calor excepcionalmente alta y fuerza estructural, los poliisocianatos, empleados en el procedimiento del invento, son polimetileno polifenil poliisocianatos, particularmente los expuestos en la patente de EE.UU. 3.745.133. En una ejecución óptima, el polimetileno polifenil poliisocianato es uno teniendo una acidez, expresada como "% de HCl caliente" de menos de alrededor de 0,1 por ciento. Se conocen en la técnica varios métodos para reducir la acidez a tales niveles. Un procedimiento

30

1 particularmente útil, es el expuesto en la patente de EE.UU.
3.793.362. Este último procedimiento comprende el tratar el
poliisocianato con cantidades desde 0,25 a 1 equivalente de
epóxido monómero por cada equivalente de ácido presente en
5 el poliisocianato. Un polimetileno polifenil poliisocianato -
particularmente preferido es uno, en que el contenido de me-
tilenobis(fenil isocianato) es desde alrededor de 30 por -
ciento hasta alrededor de 85 por ciento de peso.

10 Al realizar la preparación de espumas de poliiso-
cianurato de acuerdo con el procedimiento del invento, se em-
plean los procedimientos y equipos convencionales en la téc-
nica. Las proporciones de cocatalizador están elegidas de -
tal modo que para cada equivalente de poliisocianato presen-
te en la mezcla de reacción, se emplea de 0,002 a 0,0315 -
15 equivalente, con preferencia desde 0,008 a 0,016 equivalen-
te, de dicho componente terciario de amina, y desde 0,0055
a 0,022 equivalente, preferentemente desde 0,10 a 0,019 -
equivalente, de dicho compuesto (1).

20 Pueden emplearse agentes espumadores y otros adi-
tivos opcionales, tales como agentes dispersantes, estabili-
zadores de célula, surfactantes, retardadores de llama y se-
mejantes, de acuerdo con las enseñanzas de la referencia in-
corporada. Una clase particularmente preferida de aditivos
25 retardantes de llama son los retardantes de llama contien-
do fósforo, tales como: tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-
cloropropil)-fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tris
(1,3-dicloroisopropil)fosfato y semejantes.

30 Como se ha expuesto arriba, el uso del cocataliza

1 dor de combinación del presente invento, tiene prevista la -
aplicación por pulverización, de espumas de poliisocianurato
resistentes al calor y a la llama. Equipos normalizados para -
pulverizar espuma, bien conocidos para los expertos en la ma-
5 toria pueden usarse en la puesta en práctica de las ejecucio-
nes específicas del presente invento. Esto incluye los varios
tipos de pistolas pulverizadoras conocidas de los expertos en
la materia.

Las espumas hechas de acuerdo con el invento mues-
10 tran buena adherencia a una variedad de sustratos, incluyen-
do basonita, tablero de construcción, tablero de escayola, ta-
blero de amianto, (transita), madera, madera contrachapada, -
metal en hojas y productos de papel, tales como papel Kraft y
cartón posado. Las espumas resistentes al calor y a la llama,
15 preparadas según se ha descrito arriba, que muestran tal bue-
na adherencia, en adición tienen excelentes propiedades físi-
cas, incluyendo el factor K, que es bien conocido para los ex-
pertos en la materia, como una medida de la capacidad aislan-
te térmica de una espuma celular (según se mide por el Método
20 de Ensayo ASTM, C-177). Las espumas, cuando se pulverizan, cu-
ran rápida y prontamente consiguen el nivel teórico de conte-
nido de poliisocianurato. La cura rápida también resulta en -
las espumas pulverizadas rápidamente alcanzando sus propieda-
des físicas óptimas. Una característica notable de las espu-
25 mas pulverizadas de acuerdo con el presente invento reside en
su capacidad de pulverizarse a bajas temperaturas hasta ahora
no prácticas para pulverizar espumas de la técnica anterior.
Pueden ser pulverizadas a una temperatura por lo menos tan ba-
30 ja como 4,42C (40°F), incluyendo la temperatura de sustrato

1 y todavía posee la misma excelentes adherencia y propiedades
físicas obtenidas cuando se emplean más altas temperaturas -
ambientes y de substrato. Además, las espumas del presente -
invento exhiben conducta de elaboración similar a un simple
5 uretano. Tal conducta permite que las espumas sean pulveriza
das en delgadas capas, y manos de capas delgadas, que hasta
ahora no ha sido posible con sistemas de poliisocianurato sin
pobre cura de espuma, débil adherencia y pobres propiedades
físicas.

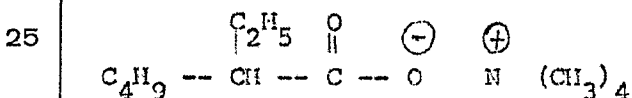
10 Así, los productos celulares del invento pueden em
plearse para todos los propósitos, para los que los produc--
tos de pulverización celular, producidos corrientemente, son
empleados convencionalmente y son particularmente adecuados
para aplicaciones, en que se requiera resistencia térmica, -
15 baja extensión de llama y baja generación de humo en la com
bustión. Los productos celulares del invento pueden ser em--
pleados como barreras térmicas y materiales aislantes, cuan
do se pulverizan sobre líneas de tuberías de alta temperatu
ra, hornos y tanques de almacenaje conteniendo fluidos a tem
20 peraturas elevadas. Las espumas, hechas de acuerdo con el -
presente invento, también encuentran uso en aplicaciones -
criogénicas, donde el aislamiento de tuberías o tanques con
teniendo fluidos a bajas temperaturas requieren aislamiento
25 térmico. La habilidad para pulverizar espumas en un amplio -
alcance de temperatura, que incluye bajas temperaturas, en--
cuentra aprovechamiento especial cuando se pulverizan espu--
mas en áreas remotas. Las espumas resistentes al calor y a -
la llama del presente invento son particularmente útiles en
30 la construcción de edificaciones industriales.

1 También pueden hacerse polímeros no celulares de
acuerdo con el presente invento usando técnicas normalizadas,
conocidas de los expertos en la técnica, pero empleando las
combinaciones de cocatalizador de este invento. Se obtienen
5 polímeros sólidos realizando la trimerización de un poliiso
cinato usando los mismos reactivos empleados en polímeros -
celulares, pero en ausencia del agente hinchador. Los reac-
tivos pueden ser vaciados, moldeados, revestidos o deposita
dos de otro modo por métodos conocidos por los expertos en
10 la técnica, para formar un vaciado, moldeado, revestimiento
sólido de poliisocianurato u otra forma de poliisocianurato
sólido. Tales productos encuentran uso, por ejemplo, en la-
minados resistentes a alta temperatura, preparados de capas
reforzadoras de tejido resistente al calor, tales como teji
do de vidrio, tejido de grafito y semejantes, y capas de po-
15 liisocianurato del invento.

Las siguientes preparaciones y los siguientes ejem
plos describen la manera y el procedimiento para preparar y
usar el invento y se expone del mejor modo considerado por
20 los inventores para poner en práctica el invento, pero no -
deben considerarse como limitando.

Preparación 1

Tetrametilamonio 2-etilhexanoato



Un matraz de 3 bocas de 5 litros fue equipado con
un termómetro, un agitador mecánico, un conjunto de destila
ción y un embudo de adición. El matraz fue cargado con 2660
30

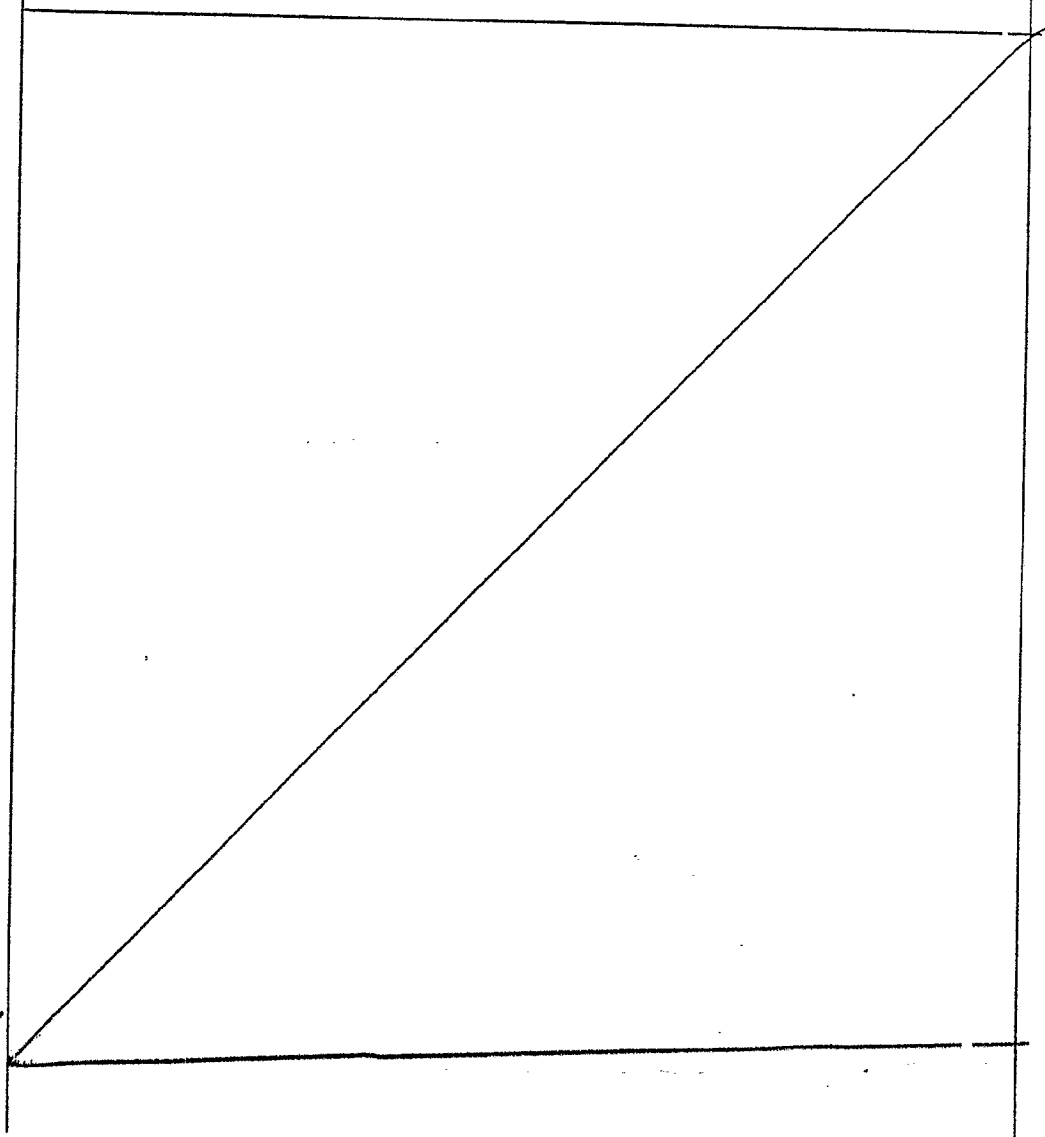
1 g. de una solución metanólica de hidróxido de tetrametilamoni-
nio, que contenía 24 por ciento de hidróxido de peso. Este es
un equivalente de 640 g (7 moles) de hidróxido cuaternario -
puro. La solución fue calentada aproximadamente a 80° C con
5 constante agitación durante un periodo de 2 3/4 horas. Mien-
tras se estaba destilando metanol por la parte superior, se
añadieron 1150 g. (8,0 moles) de ácido 2-etilhexanoico. Mien-
tras la reacción estaba todavía fluida se añadieron 1002 g.
de etileno glicol y durante un periodo de alrededor de 24 ho-
10 ras, la presión se disminuyó lentamente mientras se destila-
ban metanol y agua de producto secundario, por la parte supe-
rior, a unas temperaturas de recipiente de 60 - 70° C hasta
que el vacío final había sido de 2 mm. El producto deseado -
estuvo presente como solución de aproximadamente 64 por cien-
15 to en etileno glicol. Esta solución de tetrametilamonio 2-
etilhexanoato se uso directamente como un componente catali-
zador. Un rendimiento crudo de la sal se obtuvo cuando no se
añadió el etileno glicol, pero más bien la mezcla de reacción
se calentó hasta que ya no se destiló más por la parte supe-
20 rior, a temperatura de recipiente de alrededor de 80°C. Se
añadió exceso de dioxano al residuo sólido, se enfrió y en-
tonces se filtró para obtener el producto sólido, que se se-
có durante la noche a 50°C. Se almacenó en un desecador de -
vacío hasta que se utilizó como un componente de cocataliza-
25 dor.

Preparaciones 2 - 5

Usando el procedimiento de la Preparación 1 y sus-
tituyendo los ácidos carboxílicos y los hidróxidos cuaterna-

1 rios de amonio según se expone en la siguiente Tabla I, se ob
tuvieron los correspondientes sales, según se enumera en la
misma. En estas preparaciones se uso sólo un ligero exceso
de ácido y se añadió aproximadamente 140 g. de etilenglicol
5 Las sales. se caracterizan por el tanto por ciento de peso -
de contenido de disolvente (etilenglicol). Los productos só
lidos fueron fácilmente obtenidos como rendimientos en caso
de sal, calentando simplemente las mezclas de reacción al va
cío en ausencia de etileno glicol. Se emplearon ambas formas
10 de las sales en combinaciones catalizadoras del presente in-
vento.

15
20
25
30



30 25 20 15 10 5 1

- T A B L A - I -

Prep.	Acido carboxílico (1,1 mol)	Hidroxido cuaternario (1,0 mol)	Producto	Disolvente % (por peso)
2	acético	tetrametilamonio	acetato detetrametilamonio	51
3	propiónico	Tetrametilamonio	propionato de tetrametilamonio	49
4	octanóico	Tetrametilamonio	octonato de tetrametilamonio	30
5	acético	Tetraetilamonio	acetato de tetraetilamonio	42

1

EJEMPLO 1

5

10

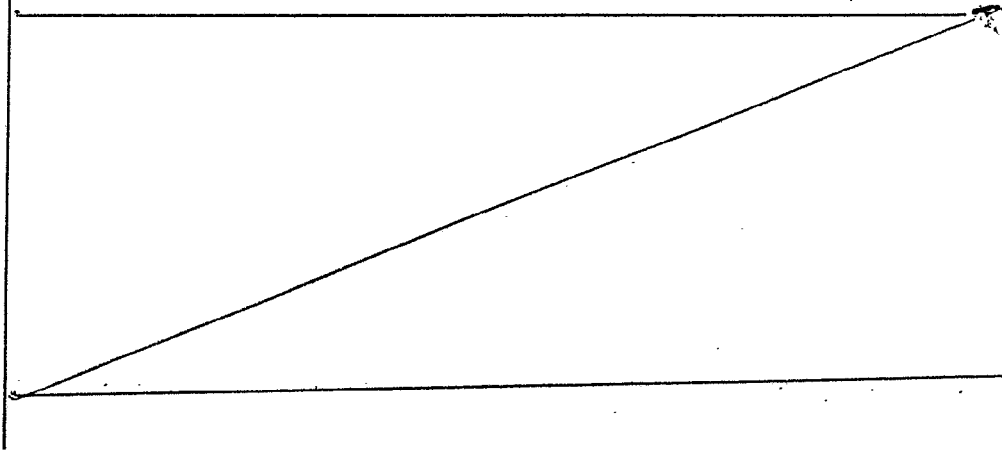
15

20

25

30

La espuma A es un ejemplo de una espuma de pulverización preparada de acuerdo con el invento, usando un aparato Gusmer, Model TF Proportioner y la pistola era Gusmer Modelo D. A una proporción de pulverización de 1:1 de volumen, las presiones de los componentes A y B fueron de 600 - 700 psi y 300 - 400 psi, respectivamente. Ambos lados emplearon bombas proporcionadoras Gusmer nº 45-60 con iguales temperaturas de componente de 63-66° C. Se efectuaron lotes de pulverización sobre cartón y plancha de acero con excelente adherencia en ambos casos. El componente A fue un polimetileno - poli(fenil isocianato) conteniendo alrededor de 40% de peso de metileno-bis (fenilisocianato) siendo el resto de dicha mezcla polimetileno poli(fenil isocianatos de funcionalidad más elevada que 2,0 y teniendo un peso equivalente de isocianato de alrededor de 140. El componente B consistió en una cantidad menor de un poli(ol), un surfactante, una agente hinchador y una combinación de catalizador de acuerdo con el presente invento. La formulación y propiedades se exponen en la tabla II. El tanto por ciento de contenido de trimero de la espuma A según se determinó por análisis infrarrojo, se midió como 9,5 por 100. El contenido de trimero calculado es de 8,12 por ciento.



1	<u>Espuma</u>	<u>A</u>
	Friabilidad (% peso, pérdida por ensayo ASTM D-421)	2,1
	Edad húmeda, % volumen a 158° F, 100%	
5	R.H.%	
	1 día	4,2
	7 días	6,3
	14 días	9,0
	Edad en seco, % volumen a 200° F:	
10	1 día	2,1
	7 días	4,5
	Fuerza compresiva (psi)	
	para subir	28,5
	└─┘ para subir	21,7
15	Índice de oxígeno (%) ⁶	29
	Densidad de humo (%) ⁷	32
	Régimen de esparcimiento de llama (FSR) y humo de acuerdo con ASTM E-84 ⁸ :	
	FSR	20.5
20	humo	140

Notas al pie de la Tabla II

- 1 Poliéster I. El poliéster obtenido esterificando 1 mol de anhídrido cloendico con 1,1 moles de dietileno glicol y 2,5 moles de óxido de propileno.
- 2 LA-700: Poliéter de Union Carbide para espumas rígidas, número medio de hidroxilo = 700, véase "Chemicals and Plastics - Physical Properties" Union Carbide, p. 22, Edición de 1969.
- 3 Catalizador I: Una solución consistente en 60 por ciento de

1 de peso de tetrametilamonio 2-etilhexanoato y 40 por ciento
de peso de etileno glicol.

4 DC-193: Un surfactante de silicona vendido por Dow Corning
Corp.: véase, "Dow Corning 193 surfactant" Boletín: 05-146,
5 Febrero 1966.

5 Freon 11-B: Triclorofluorometano, producto de DuPont corpo
ration.

6 Ensayo de inflamabilidad efectuado de acuerdo con el proce
dimiento ASTM D-28663 y manifestado como el tanto por cien-
10 to de contenido de oxígeno requerido para mantener la combus
tión de la muestra.

7 ASTM D-2843-70: Método para medir la densidad de humo de la
combustión de plásticos, medida como tanto por ciento de ab-
sorción de luz.

15 8 ASTM E-84 (FSR): Esparcimiento de llama y régimen de humo de
una muestra según se determina de acuerdo con el Ensayo de
Túnel ASTM E-84.

EJEMPLO 2

20 La espuma B fue preparada de acuerdo con el presen
te invento usando el mismo poliisocianato e idéntico equipo
de pulverización al descrito en el Ejemplo 1. La espuma fue
pulverizada sobre "transita" y mostró la misma buena adheren
cia hallada para la espuma A. La espuma C fue preparada usan
25 do la misma formulación que la espuma B, excepto que el com
ponente de amina terciaria de la combinación catalizadora
del invento se suprimió. Cuando esta espuma fue pulverizada
sobre "transita" tuvo la misma iniciación rápida que la espu
ma B junto con las mismas características de subida rápida.

30

1 Las características de subida fueron virtualmente idénticas
a la espuma A del ejemplo 1. En contraste con la espuma B,
sin embargo, la espuma C mostró adherencia muy pobre a la -
"transita" y en efecto, se desprendió del tablero. Los datos
5 para la espuma B y C, se presentan en la tabla III.

- T A B L A - III -

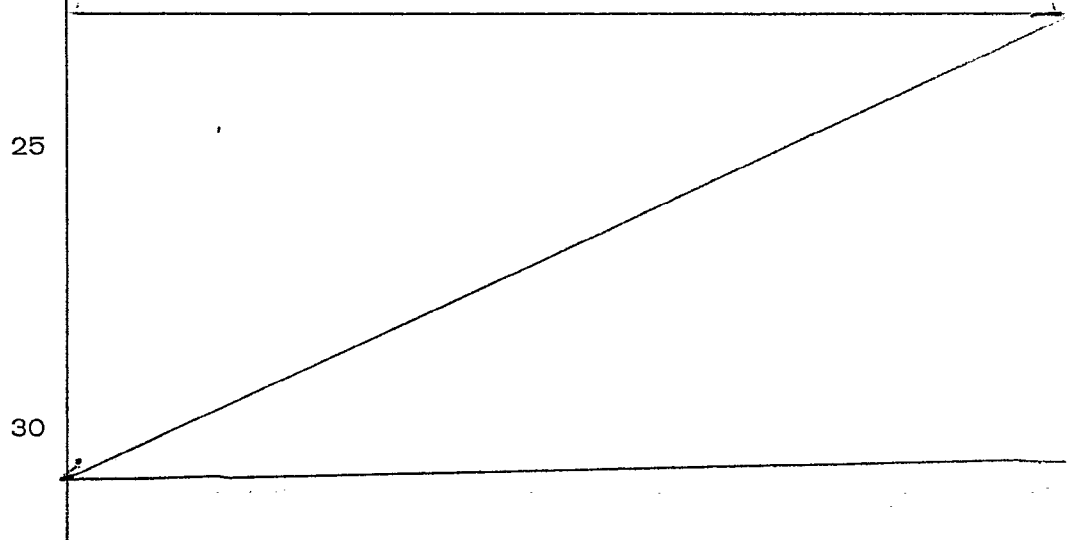
Espuma	B	C
Ingredientes:		
Componente A:		
10 Poliisocianato	134	134
Componente B:		
Poliéster I	70	70
Tris (β -cloroetil) fosfato	26	26
15 Catalizador II ¹	4	5
N,N-dimetilciclohexilamina	1	-
DC-193	3	3
Freon 11-B	37	38
Relación de volumen A/B	1:1	1:1
20 Características de subida (en se- gundos):		
Iniciación, 1ª		0,75
2ª		3
Gel		4
25 Subida final		7,5
Libre de adherencia		4.5
Firme		10 - 15
Adherencia a tránsito:	Excelente	Mengua

1 Nota al pie de la Tabla III

¹Catalizador II: Una solución consistente en 65 por ciento de peso de tetrametilamonio 2-etilhexanoato y 35 por ciento de peso de etileno glicol.

5 EJEMPLO 3.

Las espumas D y E del presente ejemplo, fueron ambas preparadas de acuerdo con el presente invento y fueron idénticas en formulación, empleando el mismo poliisocianato y procedimientos descritos en el ejemplo 1. La espuma D, sin embargo, fue pulverizada a temperatura ambiente (21°C) mientras que la espuma E fue pulverizada a 4,4°C. No solo estuvieron las temperaturas atmosféricas a los dos valores mencionados, sino que los substratos en cada caso, también tuvieron los mismos valores de temperatura. Los ensayos de pulverización para cada una de las espumas D y E se realizaron, tanto sobre cartón, como sobre chapa de acero en calidad de substrato. Se observó excelente adherencia de espuma para ambas espumas D y E. Las formulaciones y propiedades físicas de espuma, se exponen en la tabla IV y muestran claramente que no hay pérdida de propiedades para la espuma E pulverizada a la muy baja temperatura de 4,4°C.



	D	E
1	Espuma	
	Ingredientes:	
	Componente A:	
	Poliisocianato	134 134
5	Componente B:	
	Poliéster I	65 65
	LA-700	16 16
	Tris (β-cloropropil) fosfato	18 18
	Catalizador I ¹	6,5 6,5
10	N,N-dimetilciclohexilamina	2 2
	DC-193	3 3
	Freon 11-B	37 37
	Temperatura del componente (°C)	65,5 65,5
	Temperatura ambiente (°C)	21,1 4,4
15	Relación de volumen A/B	
	Densidad pcf	2,04 1,95
	Edad húmeda, % volumen a	
	105°F, 100% R.H.:	
20	1 día	4,6 2,9
	3 días	6,2 4,0
	7 días	7,4 5,0
	14 días	8,3 6,1
	Edad en seco, % volumen a 200°F:	
25	1 día	0,5 -1,0
	7 días	2,5 0,8
	Resistencia a compresión (psi)	
	Y dir.	24,0 26,3
	C dir.	14,7 17,9
30	Z dir.	17,1 17,4

1	Espuma	D	E
	Indice de oxígeno	28,9	29,1
	Densidad de humo	33	33

5 1: véase Ejemplo 1.

- N O T A -
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

10 1.- Procedimiento para la preparación de una espuma de pulverización en que la principal unidad polímera recurrente es isocianurato, caracterizado por comprender las operaciones de reunir, en presencia de un agente hinchador, bajo condiciones de pulverización de espuma: un poliisocianato aromático; una cantidad menor de polioliol y un catalizador para trimerizar dicho poliisocianato, comprendiendo: N,N-dimetilciclohexilamina y una sal de ácido tetra(alquilo inferior)amonio -
15 alcanólico inferior.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato es polimetileno polifenil isocianato conteniendo desde alrededor de 30 por ciento hasta alrededor de 85 por ciento de peso de metileno bis (fenil isocianato).

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de amonio es tetrametilamonio 2-etilhexanoato.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque la sal de amonio está presente en la forma de una solución conteniendo desde alrededor de 20 por ciento

1 hasta alrededor de 80 por ciento de peso de sal en un di-
luyente.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones
precedentes, caracterizado porque comprende las operacio-
nes de reunir, en presencia de un agente hinchador, bajo
condiciones de pulverización de espuma: un poliisociana-
to aromático; una cantidad menor de poliol y un catali-
zador comprendiendo: N,N-dimetilciclohexilamina y tetra-
10 metilamonio 2-etilhexanoato.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5,
caracterizado porque el poliisocianato es polimetileno
polifenil isocianato conteniendo desde alrededor de 30
hasta alrededor de 85 por ciento de peso de metilenobis
(fenil isocianato).

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 5,
caracterizado porque dicha sal de amonio está presente en
la forma de una solución conteniendo desde alrededor de
20 por ciento hasta alrededor de 80 por ciento de peso
de sal en un diluyente.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7,
caracterizado porque dicho diluyente es etileno glicol.

30 9.- "Procedimiento para la preparación de
una espuma de pulverización en que la principal unidad
polímera recurrente es isocianurato".

1
5
10
15
20
25
30

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de veintisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

29 JUL 1975

CARLOS ROEB
F. P.

Foto: Pedro Matamoros