

Int. Cl. C 08 G

memoria descriptiva

439266

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 un sistema cocatalizador para la trimerización de un polio-
cianato".

INVENTORES William Joseph FARRISSEY, Jr. Súbdito de EE.UU.
Abdul Monim NASHU, Súbdito iraquí.

PRIORIDAD Solicitud Pte. EE.UU. Serial nº 486.829 del 9-7-1974.

BAD ORIGINAL

1 El presente invento se relaciona con la preparación de espumas de polímero y concierne más particularmente a nuevas combinaciones de catalizador para la trimerización de poliisocianatos en espumas de poliisocianurato.

5 Se conocen en la técnica espumas rígidas de poliisocianurato teniendo resistencia a la llama y al calor, así como excelente capacidad aislante térmica. La técnica anterior describe métodos para preparar tales espumas haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un catalizador trimerizador en presencia de un agente hinchador, y una proporción menor (usualmente menos de 0,5 equivalente por equivalente de poliisocianato) de un poliol; véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.516.950, 3.530.868; 3.620.986, 3.625.872, 3.635.848, 3.725.319, 3.745.133, la patente británica nº 908.337 y la patente federal alemana nº 1.112.285.

15 Los métodos arriba mencionados necesitan que el proceso de espumación se efectúe conjuntamente por lo menos con dos reacciones formadoras de polímero; es decir, 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 poliol con el isocianato. Se presentan dificultades, particularmente en aplicaciones comerciales, debido a la variación en alcances relativos de las dos reacciones de polimerización. La formación de poliuretano frecuentemente se inicia antes de la formación de trimerización, dando lugar así dos etapas de subida separadas en el perfil general de subida de espuma.

20 E las dificultades se acentúan en el caso de aplicación de espumas de poliisocianurato en que sean deseables ca-

1 racterísticas de subida rápida, como en el caso de los siste-
mas de espuma pulverizada o laminada. Los resultados de incre-
mentar simplemente la concentración de catalizadores de la -
técnica anterior en un intento de conseguir características -
5 de subida rápida, da lugar a pobre conversión en poliisocianu-
rato y contracción de espuma. Hasta ahora no ha sido posible
variar las características de subida de espuma en un alcance
de tiempo de subida rápida, manteniendo una eficaz reacción -
de trimerización a través del alcance, en ausencia de contrac-
10 ción de espuma.

Es un objeto del presente invento procurar una combi-
nación catalizadora, que esté libre de las dificultades ante-
riormente descritas, cuya combinación se explicará en detalle
más abajo. La combinación catalizadora encuentra utilidad par-
15 ticular donde se desee un alcance variable de tiempos de subi-
da rápida y por ello se consiga por simple ajuste en la concen-
tración de catalizador.

Este invento comprende un sistema cocatalizador para
la trimerización de un poliisocianato, comprendiendo dicho -
20 sistema cocatalizador:

(a) Desde alrededor de 3 hasta alrededor de 85 moles
por ciento de un catalizador de trimerización de amina terci-
ria; y

25 (b) Desde alrededor de 15 hasta alrededor de 97 mo-
les por ciento de una sal cuaternaria de amonio de ácido alca-
nóico inferior, en que los sustituyentes cuaternarios son se-
leccionados independientemente del grupo consistente en alqui-
lo inferior y aralquilo.

30

1 El invento también comprende un procedimiento mejo-
rado para la preparación de polímeros celulares resistentes
a la llama y al calor, en que la principal unidad de políme-
ro recurrente es isocianurato, cuyo procedimiento comprende
5 el reunir, en presencia de un agente hinchador, un poliiso-
cianato, una cantidad menor de un poliol y un sistema cocata-
lizador como se ha citado más arriba.

El invento también comprende los polímeros celula-
res producidos de acuerdo con el procedimiento arriba indica-
do.
10

El término "ácido alcanóico inferior" significa un
ácido alcanóico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono inclu-
sive, tal como fórmico, acético, propiónico, butírico, penta-
nóico, hexanóico, heptanóico, octanóico y sus formas isoméri-
cas.
15

El término de "alquilo inferior" significa compues-
tos de alquilo teniendo de 1 a 8 átomos de carbono, inclusi-
ve, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexi-
lo, heptilo, octilo y sus formas isómeras.
20

El término de "aralquilo" debe incluir bencilo, -
p-metilbencilo, p-etilbencilo, *B*-feniltilo, naftilmetilo, -
benzhiárido y semejantes.

Como se ha discutido arriba, la necesidad de equili-
brar dos reacciones diferentes, especialmente aquella que con-
duce al uretano, y aquella que conduce al isocianurato, en -
la preparación de poliisocianuratos, hace particularmente im-
portante la elección de catalizador. Esto es especialmente -
cierto en la preparación de sistemas, que exigen caracterís-
30

1 ticas de subida rápida.

Es un objeto del presente invento preparar polímeros
celulares de poliisocianurato altamente resistentes a tempera
turas y fuego, teniendo características de subida, que las ha
gan particularmente adecuadas en la técnica de espuma lamina-
da. Es un objeto adicional del presente invento el preparar -
espumas de poliisocianurato poseyendo las propiedades arriba
mencionadas usando equipo normalizado de espuma de poliuretano,
fácilmente disponible y conocido en la técnica. Según -
otro objeto del presente invento se desea preparar las espumas
para conseguir los antes mencionados objetivos, sin recurrir
a más altas temperaturas de componente reactivo, que aquellas
generalmente empleadas en la técnica. Según todavía otro obje-
to del presente invento, se desea preparar espumas de poliiso-
cianurato, que curan rápidamente y posean todavía buenas pro-
piedades de aislamiento térmico.

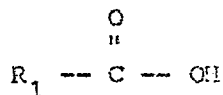
Las nuevas combinaciones catalizadoras obtenidas se-
gún el presente invento, comprenden los ingredientes expuestos
arriba. Los componentes cocatalizadores se reúnen durante o -
inmediatamente antes de la reacción de trimerización del po-
liisocianato. En una etapa opcional, la amina terciaria y la
sal cuaternaria pueden mezclarse previamente o almacenarse co-
mo una mezcla.

Los componentes de la combinación catalizadora del
invento y los alcances de concentración de dichos componentes,
se exponen más abajo en detalle, en la forma de tantos por -
ciento molares. Debe entenderse que la suma total de las con-
centraciones individuales de moles por ciento, elegidas para

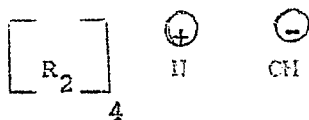
30

1 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 especificados en tanto
5 que se haga el ajuste apropiado en el componente restante, de
modo que el total equivalga a 100 moles por ciento. Este método
para indicar las proporciones de los dos componentes del -
cocatalizador, se adopta para definirlos parámetros del mismo
cocatalizador. Sin embargo, cuando se describen ejecuciones -
10 particulares del uso del cocatalizador posteriormente, por
ejemplo, en la preparación de un polímero celular de poliiso-
cianurato, las cantidades de los componentes del cocataliza-
dor se expondrán en términos absolutos.

(1) El componente de sal cuaternaria del sistema co-
15 vatalizador se emplea ventajosamente en una proporción en el
alcance desde alrededor de 15 moles por ciento hasta alrededor
de 97 moles por ciento del cocatalizador y, preferentemente -
en el alcance desde alrededor de 40 moles por ciento hasta al
rededor de 85 moles por ciento. Las sales se preparan reunien-
do el apropiado ácido alcanóico como se ha definido más arri-
20 ba y se representa por la fórmula

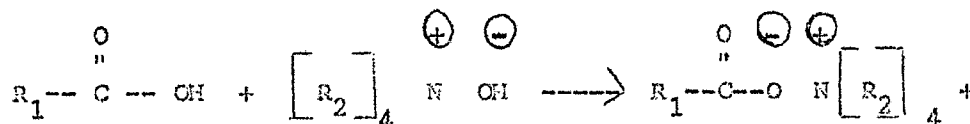


en que R₁ representa hidrógeno o alquilo de 1 a 7 átomos de -
25 carbono, inclusive, con el apropiado hidróxido cuaternario de
amonio de la fórmula



1 en que R₂ es alquilo inferior o aralquilo, según se define -
 arriba. Se entiende que cuando R₂ es alquilo inferior, puede
 ser igual o diferente que R₁. Además, los cuatro residuos R₂
 5 pueden ser iguales o pueden seleccionarse independientemente
 de diferentes grupos de alquilo inferior o de aralquilo según
 se ha definido más arriba.

Ilustrativamente, al preparar las sales cuaterna- -
 rias de amonio, el ácido alcanóico es añadido lentamente a -
 una solución metanólica del hidróxido cuaternario, que se en-
 10 cuentra a una temperatura lo bastante alta para causar desti-
 lación del metanol, pero muy por debajo del punto de ebulli-
 ción del ácido que se está añadiendo. La eliminación de todos
 los volátiles, incluyendo agua de producto secundario, a pre-
 sión reducida, da por resultado el compuesto (I) según se - -
 15 ilustra por la siguiente ecuación.



H₂O

20 Ejemplos típicos del ácido de partida, incluyen: -
 ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butíri-
 co, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido -
 heptílico, ácido caprílico, ácido 2-metilhexanóico, ácido -
 25 2-etilhexanóico, ácido neopentanóico, y semejantes. Ejemplos
 típicos del hidróxido amónico cuaternario de partida, inclu-
 yen: hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamo-
 nio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de tetraoctila-
 monio, hidróxido de trimetiletilamonio, hidróxido de tributile

30

1 tilamónico, hidróxido de trietilbutilamónio, hidróxido de ben-
ciltrimetilamónio, hidróxido de dibencidimetilamónio, hidróxi-
do de tribencilmetilamónio y semejantes. Las proporciones de
5 reactivos empleados al preparar el compuesto (I) pueden es-
tar en una proporción molar de 1:1, pero ventajosamente el com-
ponente de ácido carboxílico está presente en exceso.

Una clase particularmente preferida de sales de la
fórmula (I) consiste en las siguientes: acetato de tetra-
10 tilamónio, acetato de tetractilamónio, propionato de tetra-
tilamónio, octonoato de tetractilamónio, tetrametilamónio,
2-etilhexanoato, benciltrimetilamónio 2-etilhexanoato y me-
tiltribencilamónio 2-etilhexanoato. Una sal cuaternaria de -
amónio, particularmente preferida, teniendo la fórmula (I),
es tetrametilamónio 2-etilhexanoato.

15 Las sales (IX) pueden aislarse en forma sólida se-
cando en un horno, o en un horno al vacío o usando cualquier
método normalizado para secar sólidos, conocido de los exper-
tos en lamateria y después puede usarse en forma sólida en -
20 el sistema cocatalizador del presente invento. En una ejecu-
ción preferida del invento, las sales (I) se emplean en el -
cocatalizador en combinación con un diluyente. El diluyente
puede ser añadido a las sales (I) después de aislamiento de -
25 estas últimas desde la mezcla de reacción, o preferentemente
el diluyente se añade a la mezcla de reacción después de ha-
berse añadido todo el ácido carboxílico y de haberse destila-
do la mayoría del metanol por la parte superior. Después de
30 haberse añadido el diluyente, la mezcla de reacción es calen-
tada al vacío para asegurar la eliminación de cualquier me-
tanol y agua restantes. La solución resultante entonces es -

1 empleada en la combinación cocatalizadora del invento.

5 Ejemplos de diluyentes para las sales (I) incluyen: polioles de bajo peso molecular, tales como etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, dibu-
10 tileno glicol, tetraetileno glicol, glicerol, los glicoles li-
quidos de polietileno, tales como los polietileno glicoles, -
preparados por la adición de óxido de etileno al agua, etileno
glicol o dietileno glicol y semejantes: Cellosolve, butil Ce-
15 llosolve, Carbitol, metil Carbitol, butil Carbitol y semejan-
tes; etanolamina, dietanolamina, trietanolamina; y disolven-
tes apróticos bipolares, tales como dimetilformamida, dimeti-
lacetamida, N-metilpirrolidona, dimetil sulfóxido y semejan-
tes; y mezclas de cualesquiera de los antes mencionados disol-
20 ventes. Una clase particularmente preferida de diluyentes con-
siste en etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol,
polietileno glicol 400 y mezclas de los mismos. 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
de 80 por ciento de peso. Cuando se usa una mezcla de diluyen-
tes, la proporción de peso de un diluyente en el otro, es ven-
25 tajosamente 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.

30 (2) El componente de amina terciaria de la combina-
ción cocatalizadora se emplea ventajosamente en la combina-
ción en una proporción en el alcance desde alrededor de 3 mo-
les por ciento hasta alrededor de 85 moles por ciento y, pre-
ferentemente, desde alrededor de 15 moles por ciento hasta al

1 rededor de 60 moles por ciento. Dicho componente de amina ter-
 ciaria puede ser cualesquiera de los catalizadores de trimeri-
 zación de amina terciaria conocidos en la técnica e incluye -
 a aquellas aminas descritas en la patente de EE.UU. nº 3.745.133
5 en la columna B, línea 1-73 y que se incorporan aquí como re-
 ferencia. Una clase particularmente preferida de aminas ter-
 ciarias, consiste en las siguientes: N,N-dimetiletanolamina,
 N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N'
10 -tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropanodia-
 mina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina y N,N',N'-tris (dime-
 tilaminopropil) hexahidrotriacina. Una especie particularmen-
 te preferida de amina terciaria es N,N-dimetilciclohexilamina.

 En una ejecución opcional de la combinación cocata-
 lizadora, varias veces citada arriba, está presente adicional-
15 mente una cantidad catalítica de un compuesto de poliepóxido
 monómero. El compuesto de epóxido del sistema catalizador, es
 empleado en el alcance desde alrededor de 80 por ciento de pe-
 so hasta alrededor de 500 por ciento de peso del total de la
 combinación catalizadora de la sal cuaternaria de amonio y la
20 amina terciaria. El compuesto de epóxido puede ser cualesque-
 ra de los poliepóxidos expuestos en la patente de EE.UU. nº -
 3.745.133 en la columna 5, línea 21, hasta columna 7, línea -
 75, cuya exposición es incorporada aquí como referencia. Una
 clase particularmente preferida de compuestos de poliepóxido,
25 consiste en los novolac resina glicidil éteres descritos en -
 la patente de EE.UU. nº 3.745.133 en la columna 6, línea 12 a
 41.

 Mientras la combinación catalizadora arriba descri-

1 ta requiere específicamente el uso de por lo menos dos dife-
rentes componentes catalizadores en combinación, debe enten-
derse que ésto no excluye la presencia en la combinación ca-
talizadora de componentes o agentes adicionales capaces de -
5 causar la trimerización de un poliisocianato a condición de
que estén presentes los componentes arriba discutidos.

Los polioles empleados para preparar espumas de po-
liisocianurato de acuerdo con el presente invento, pueden in-
cluir cualesquiera de los polioles expuestos en la patente -
10 de EE.UU. nº 3.745.133 incorporados aquí como referencia o -
cualesquiera de aquellos conocidos en la técnica como útiles
a modo de componente menor en la preparación de espumas de po-
liisocianurato; véase arriba. Dichos polioles pueden añadir-
se separadamente durante la trimerización del componente de
15 poliisocianato o pueden hacerse reaccionar previamente con -
el poliisocianato para formar un prepolímero de isocianato -
terminado, que se trimeriza subsiguientemente. Los polioles
son empleados ventajosamente en el alcance desde alrededor de
0,01 equivalente hasta alrededor de 0,5 equivalente por equi-
20 valente de isocianato.

Los poliisocianatos empleados en la preparación de
espumas de poliisocianurato, de acuerdo con el presente in-
vento, pueden ser cualesquiera de los poliisocianatos orgáni-
cos empleados convencionalmente en la técnica anteriormente
25 para este propósito; véase la técnica anterior arriba citada.
Ventajosamente, con el fin de obtener espumas teniendo excep-
cionalmente alta resistencia al calor y fuerza estructural,
los poliisocianatos, empleados en el procedimiento del inven-

30

1 to, son polimetileno polifenil poliisocianatos, particularmen
te los expuestos en la patente de EE.UU. nº 3.745.133. En una
ejecución opcional, el polimetileno polifenil poliisocianato
es uno que tiene una acidez expresada como "% HCl caliente" -
5 de menos de alrededor de 0,1 por ciento. Se conocen en la téc
nica varios métodos para reducir la acidez a tales niveles. Un
proceso particularmente útil es el expuesto en la patente de
EE.UU. nº 3.793.362. Este último procedimiento comprende el -
tratar el poliisocianato con cantidades de 0,25 a 1 equivalen
10 te de epóxido monómero para cada equivalente de ácido, presen
te en el poliisocianato. Un polimetileno polifenil poliisocia
nato particularmente preferido, es aquél, en que el contenido
de metilano bis (fenilisocianato) es desde alrededor de 30 por
ciento hasta alrededor de 85 por ciento de peso.

15 Al efectuar la preparación de espumas de poliisocia
nato, de acuerdo con las enseñanzas del invento, se emplean
los procedimientos y equipos convencionales en la técnica. -
Las proporciones de cocatalizador están elegidas de tal modo
que, para cada equivalente de poliisocianato, presente en la -
20 mezcla de reacción, se emplean (i) desde 0,002 a 0,0315 de -
equivalente, preferentemente desde 0,003 hasta 0,016 de equi
valente, de dicho componente de amina terciaria, (ii) desde -
0,0055 a 0,022 de equivalente, preferentemente desde 0,01 a -
25 0,019 de equivalente de dicho compuesto (I) e (iii) cuando es
tá presente opcionalmente un compuesto de poliépóxido monómero,
desde 0,025 de equivalente hasta 0,10 de equivalente de dicho
compuesto de poliépóxido.

Pueden emplearse, de acuerdo con las enseñanzas de

1 la referencia incorporada, agentes espumadores y otros aditi
vos opcionales, tales como agentes dispersantes, estabiliza
5 dores de celda, surfactantes, retardantes de llama y semejan
tes. Una clase de aditivos retardantes de llama, particular
mente preferida, consiste en los retardantes de llama conte
niendo fósforo, tales como: tris(2-cloroetil)fosfato, tris
(2-cloropropil)fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tris
(1,3-dicloroisopropil)fosfato, y semejantes.

10 Los productos celulares del invento son particular
mente adecuados para la preparación de material de tablero -
laminado de espuma donde se requiera resistencia térmica, ba
jo esparcimiento de llama y baja generación de humo en la -
combustión. Máquina normalizada de laminación continua, (tal
15 como el equipo suministrado por la Admiral Equipment Corpora
tion, Akron, Ohio) puede emplearse para preparar el tablero -
laminado, a que se hace referencia más arriba. Las espumas de
polisocianurato, hechas de acuerdo con el invento, presentan
una excelente adherencia a una amplia variedad de materiales
de revestimiento conocidos para los expertos en la materia,
20 tales como: hoja de aluminio en varios grosores, papel de al
quitrán, papel Kraft, fieltro de asfalto, varios tipos de -
fieltro, recortes de papel, transita, polietileno, polipropi
leno, cloruro de polivinilo, revestimiento de fibra de vi- -
25 drio en aluminio y semejantes.

El material de tablero laminado celular puede ser
empleado como barreras térmicas y materiales aislantes, para
cubiertas de tejados y aislamiento de paredes en todos los -
tipos de construcción y especialmente en edificaciones indus
30

1 triales. La excelente resistencia a la distorsión y al cambio
de volumen en condiciones de temperatura elevada, hacen parti-
cularmente adecuado el material de tablero laminado para el -
uso en aplicación de cubierta de tejado cuando el material es
5 té sometido a extremos en el alcance de temperatura, y otras
aplicaciones, en que ocurran similares condiciones ambienta-
les.

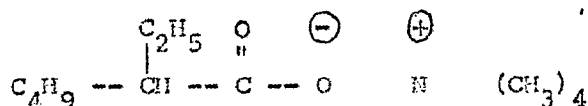
También pueden prepararse polímeros no celulares, -
de acuerdo con el presente invento, usando técnicas normaliza-
10 das conocidas por los expertos en la materia, pero empleando
las combinaciones de cocatalizador de este invento. Se obtie-
nen polímeros sólidos realizando la trimerización de un polii-
socianato usando los mismos reactivos empleados en los políme-
ros celulares, pero en ausencia de agente hinchador. Los reac-
15 tivos pueden ser vaciados, moldeados, revestidos o deposita-
dos de otro modo por métodos conocidos de los expertos en la
materia, para formar vaciado, moldeado, revestimiento, de po-
liisocianurato macizo u otra forma de poliisocianurato macizo.
Tales productos encuentra uso, por ejemplo, en laminados resis-
20 tentes a alta temperatura preparados a partir de capas de re-
fuerzo de tejido resistente al calor, tal como tejido de ví-
drio, tejido de grafito y semejantes y capas de poliisocianura-
to, según el invento.

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

1

Preparación 1.

Tetrametilamonio 2-etilhexanoato



5

Un matraz de tres bocas, de 5 litros, fue equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un conjunto de destilación y un embudo de adición. El matraz fue cargado con 2.660 gr. de una solución metanólica de hidróxido de tetrametilamonio, que contenía 24 por ciento de hidróxido por peso.

10

Esto equivale a 640 gr. (7 moles) de hidróxido cuaternario puro. La solución fue calentada aproximadamente a 80°C con constante agitación y durante un período de 2 y 3/4 horas, mientras que se estaba destilando metanol por arriba, se añadió 1.150 gr. (8,0 moles) de ácido 2-etilhexanólico, estando

15

todavía fluida la reacción, se añadieron 1.002 gr. de etileno glicol, y durante un período de alrededor de 24 horas se disminuyó lentamente la presión, mientras se destilaba metanol y agua de producto secundario por arriba, a una temperatura de recipiente de 60-70°C hasta que el vacío final fue de

20

2 mm. El producto secado estuvo presente como solución de aproximadamente 64 por ciento disuelta en etileno glicol. Esta solución de tetrametilamonio 2-etilhexanoato se utilizó directamente como un componente catalizador. Un rendimiento crudo de la sal se obtuvo cuando no se añadió el etileno glicol, sino que más bien la mezcla de reacción se calentó hasta que ya no se destiló más por arriba, a una temperatura de

25

recipiente de alrededor de 80°C. Exceso de dioxano se añadió al residuo sólido, se enfrió, después filtró para obtener el

30

1 producto sólido, que se secó durante la noche a 50°C: Se almacenó en un desecador de vacío hasta que se utilizó como un componente cocatalizador.

Preparaciones 2-7.

5 Usando el procedimiento de la Preparación 1 y sustituyendo los ácidos carboxílicos y los hidróxidos cuaternarios de amonio expuestos en la siguiente Tabla I, se obtuvieron las correspondientes sales según se enumeran en la misma. En estas preparaciones se usó solo un ligero exceso de ácido y se añadieron aproximadamente 140 gr. de etileno glicol. Las sales se caracterizan por el tanto por ciento de peso de contenido de disolvente (etileno glicol). Los productos sólidos fueron fácilmente obtenidos como rendimientos crudos de sal calentando simplemente las mezclas de reacción al vacío en ausencia de etileno glicol. Ambas formas de las sales fueron empleadas en combinaciones catalizadoras del presente invento

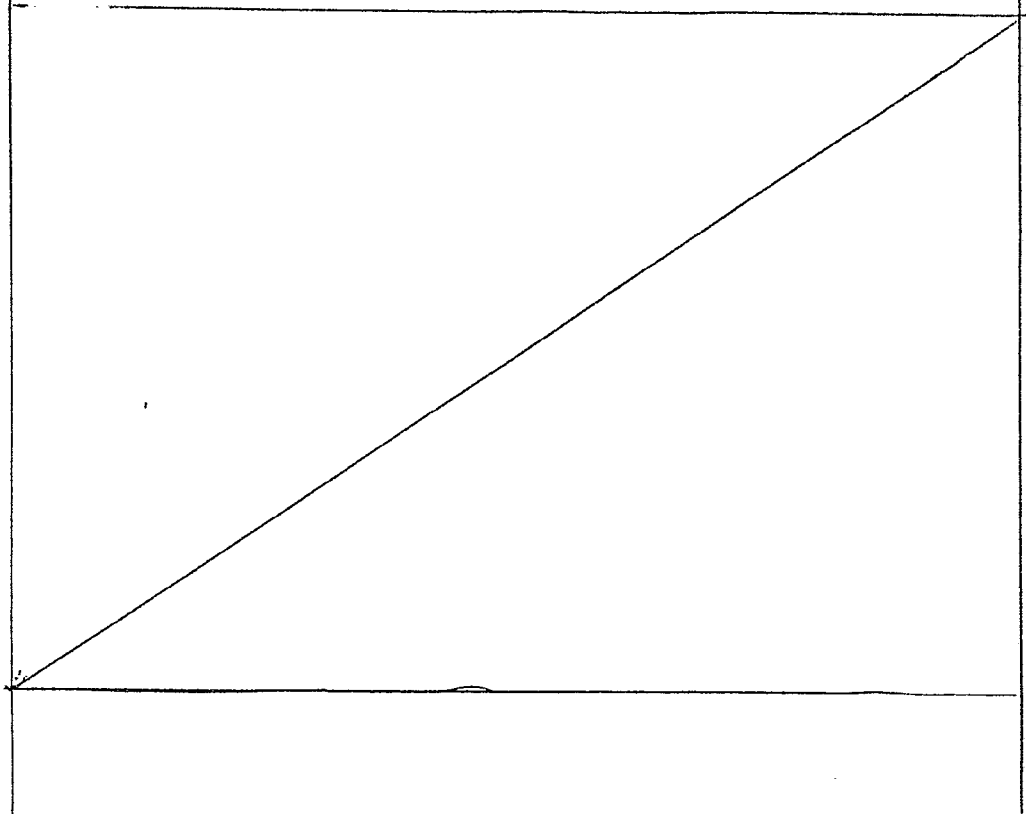
10

15

20

25

30



30 25 20 15 10 5 1

- T A B L A - I -

Prep.	Acido carboxílico (1.1 Moles)	Hidróxido cuaternario (1.0 mol)	Producto	Disolvente % (de peso)
2	acético	tetrametilamonio	acetato de tetrametilamonio	51
3	propiónico	tetrametilamônio	propionato de tetrametilamonio	49
4	octanóico	tetrametilamonio	octanoato de tetrametilamonio	30
5	acético	tetraetilamonio	acetato de tetraetilamonio	42
6	2-etilhexanóico	benciltrimetilamonio	benciltrimetilamonio 2-etilhexa noato	32
7	2-etilhexanóico	metiltribencilamonio	metiltribencilamonio 2-etilhexa noato	22

Ejemplo 1.

Este ejemplo expone una comparación de tres espumas de vaso, una de las cuales (Espuma A) no fue preparada de acuerdo con el invento porque le faltaba un componente catalizador de trimerización de amina terciaria. Las espumas B y C fueron preparadas de acuerdo con el presente invento. Las espumas fueron preparadas mezclando cuidadosamente los componentes, en vasos de un cuarto de galón usando un motor de prensa de taladro de alta velocidad y permitiendo subir libremente. El componente A incluyó un polimetileno, polifenil isocianato, conteniendo alrededor de 40 por ciento de peso de metileno-bis (fenilisocianato) siendo el resto, polimetileno, polifenil isocianatos de funcionalidad superior a 2,0. El poliisocianato había sido tratado con un compuesto epoxi monómero de acuerdo con el método descrito en la patente de EE.UU. n.º 3.793.362 para reducir acidez de "HCl caliente", por debajo de 0,1 por ciento. En adición el componente A también contenía tris (β -cloroetil)fosfato y un surfactante. El componente B contenía una cantidad menor de poliol, surfactante y agente humectador, mientras que el componente C contenía el ingrediente catalizador. Las formulaciones y aspectos de espuma, se exponen en la Tabla II. La espuma A se contrajo en comparación con las espumas B y C siendo las últimas dos visiblemente superiores a la espuma A. Ambas espumas B y C tuvieron características de subida adecuadas para formación de laminado.

1
5
10
15
20
25
30

1

- T A B L A - II -

Espumas	A	B	C	
Ingredientes:				
Componente A:				
5	Poliisocianato	67	67	67
	Tris (β-cloroetil) fosfato	7.5	7.5	7.5
	L-5340 ¹	0.5	0.5	0.5
Componente B:				
10	Poliol I ²	19.5	19.5	19.5
	DC-193 ³	0.5	0.5	0.5
	Freon-11-B	16	16	16
Componente C:				
15	Catalizador I ⁴	3	3	3
	N, N', N'' tris(dimetilamino propil) hexahidrotiacina	-	1	-
	2, 4, 6-tris(dimetilaminometil) fenol	-	-	2
Características de subida - (en segundos):				
20	Mezcla	10	7	10
	Subida	20	9	16
	Subida final	35	40	33
	Libre de adherencia	120	60	55
25	Aspecto de espuma	la espuma se contrae, aspecto pobre y características de subida lenta.	espuma superior a la espuma A mejores características de subida	espuma superior a la espuma A mejores características de subida

Notas al pie de la Tabla II

1 L-5340: Un surfactante de espuma rígida suministrado por Union Carbide Corporation; véase Union Carbide Bulletin

30

1 F-42172/A Octubre, 1970 .

2² Poliol I: Este poliol consiste en una mezcla de polioles en las siguientes proporciones; 4,5 partes de un poliol formado por la reacción de 3 moles de óxido de etileno con trimetilpropano y teniendo un peso equivalente de alrededor de 93, con 15 partes de poliéster poliol, que es, a su vez, una mezcla de (i) 13,8 partes del producto de esterificar 1 mol de anhídrido cítrico con 1,1 moles de dietileno glicol y 2,5 moles de óxido de propileno y (ii) 1,2 partes de dietileno glicol.

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

4⁴ Catalizador I: Una solución consistente en 50 por ciento de peso de tetrametilamonio 2-etilhexanoato y 50 por ciento de peso de trietileno glicol.

Ejemplo 2.

Este ejemplo describe además dos espumas de vaso, hechas de acuerdo con el presente invento, pero empleando una diferente sal cuaternaria y mezcla de amina respecto a las citadas como ejemplos anteriormente. Se emplearon el mismo procedimiento e ingredientes, que se describieron en el Ejemplo 1, en el presente ejemplo, excepto el cambio en componentes catalizadores. Las formulaciones para las Espumas D y E, se exponen en la Tabla III. Ambas espumas se caracterizan por buen aspecto. La presencia de la pequeña cantidad de N,N-dimetilciclohexilamina en la Espuma E, por encima y sobre la amina, ya presente en el catalizador III, produce una espuma superior, si se la compara con la espuma D, que carece de es

1 ta amina.

- T A B L A - III -

Espumas	D	E
<u>Ingredientes:</u>		
5 <u>Componente A:</u>		
Poliisocianato	67	67
Tris (β -cloroetil) fosfato	7.5	7.5
L-534C	0.5	0.5
10 <u>Componente B:</u>		
Poliol I	17.5	17.5
DC - 193	0.5	0.5
Greon-11-B	16	16
15 <u>Componente C:</u>		
Catalizador II ¹	0.5	0.5
Catalizador III ²	0.5	0.5
N.N,-dimetilciclohexilamina	--	0.1
<u>Características de subida (en segundos):</u>		
Mezcla	10	10
20 Subida	38	26
Subida final	123	100
Libre de adherencia	--	70
Aspecto de la espuma	bueno	muy bueno

Notas al pie de la Tabla III

25 ¹Catalizador II: Una solución consistente en 33,3 por ciento de peso de tetrametilamonio acetato disuelto en dietileno glicol.

30 ²Catalizador III: Una solución al 50 por ciento de sodio N-(2 hidroxil-5-nonilfenil)metil-N-metilglicinato disuelto en dietileno glicol.

1

Ejemplo 3.

5

10

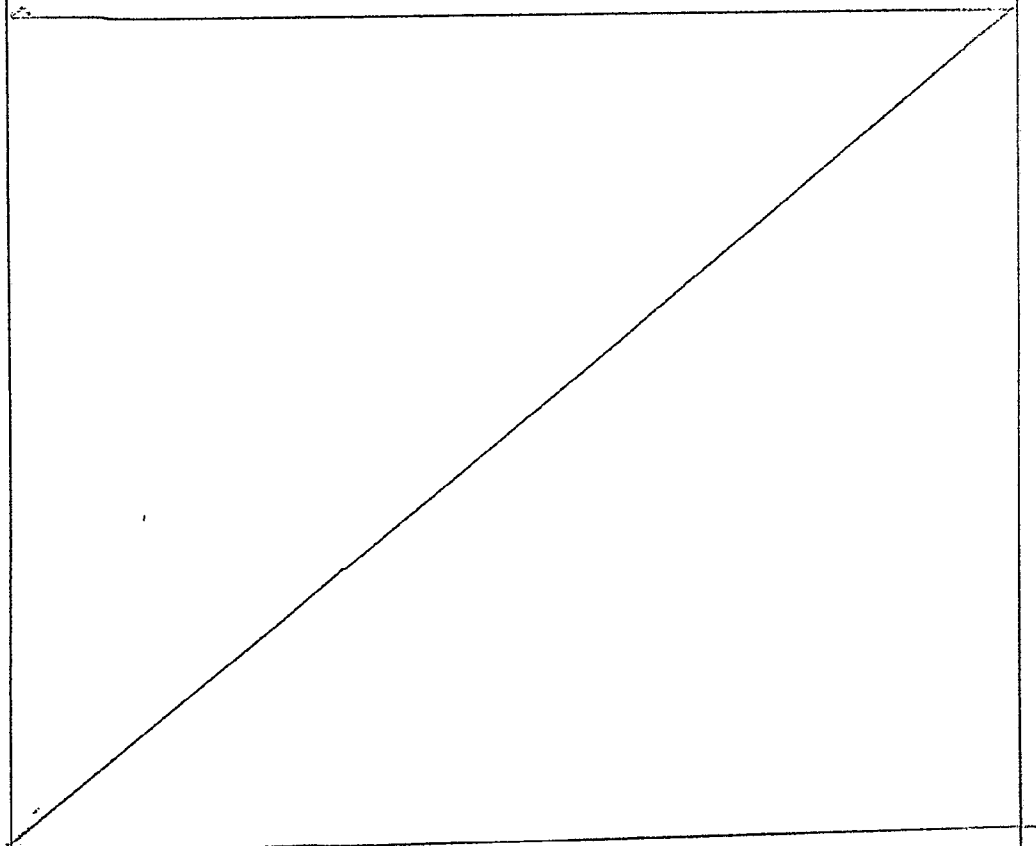
15

20

25

30

Este ejemplo describe una serie de espumas F hasta J, todas preparadas de acuerdo con el presente invento. El mismo procedimiento e ingredientes, descritos en el ejemplo 2 (espuma E) se emplearon en el presente ejemplo, exceptuando el uso de trietileno glicol como el diluyente para el componente catalizador de acetato de tetrametilamonio. Las formulaciones y los resultados se exponen en la tabla IV. Se observará que los tiempos finales de subida y los tiempos de libertad de adherencia, decrecen gradualmente en longitud desde la espuma F hasta la espuma J. La variación en las características de subida pudo alcanzarse sin causar contracción de las espumas. Se observó una contracción menor en la espuma F pero no impidió la formación de buena espuma.



1

- T A B L A - I V -

Espumas F G H I J

Ingredientes:

Componente A:

5

Poliisocianato	67	67	67	67	67
Tris (β -clorostil) Fosfato	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
L-5340	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Componente B:

10

Poliol I	17,5	19,4	19,4	17,5	17,5
DC-193	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
Freon-11-B	16	16	16	16	16

Componente C:

15

Catalizador IV ¹	0,6	0,6	0,7	0,7	1,0
Catalizador III	0,8	0,48	0,64	0,8	0,8
N,N-dimetilciclohexilamina	0,2	0,12	0,16	0,2	0,2

Características de subida (en segundos):

20

Mezcla	10	10	10	10	10
Subida	20	18	16	16	15
Subida final	100	77	72	73	65
Libre de pegajosidad	180	53	43	40	30

25

Aspecto de espuma:	contracción menor	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
	buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena

30

Notas al pie de la Tabla IV

¹Catalizador IV: Una solución consistente en 33,3 por ciento de peso de tetrametilamonio acetato disuelto en trietileno glicol.

1

Ejemplo 4.

5

10

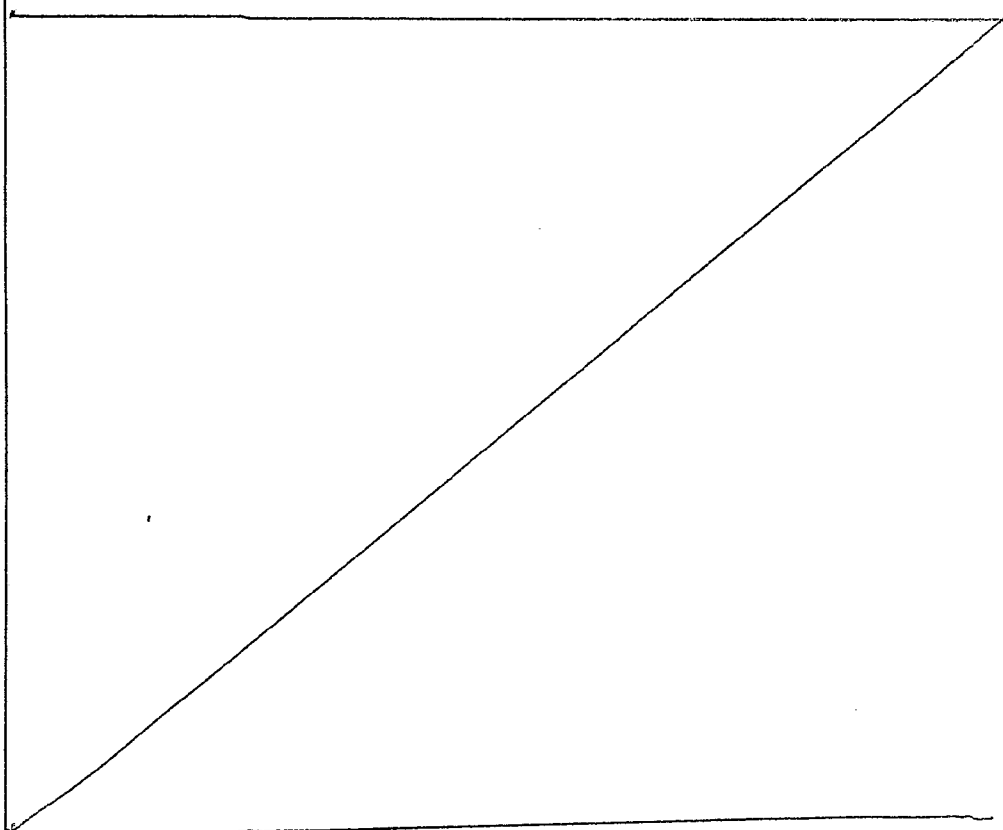
15

20

25

30

Este ejemplo sirve para mostrar otra ejecución del presente invento. Se emplearon los mismos ingredientes e -
igual procedimiento ya descritos en ejemplos anteriores, ex-
cepto lo que se indicará posteriormente. Se empleó una canti-
dad menor de un glicidil éter de una resina novolac, es de--
cir, DEN-431 como un adjunto al sistema catalizador. El cata-
lizador de amina terciaria fue N-metilmofofolina, y la sal -
cuaternaria usada fue una solución al 36% de peso de tetraam-
tilamonio 2-etilhexanoato, disuelto en dietileno glicol. La
formulación y las propiedades de esta espuma K se exponen en
la tabla V. Son excelentes, tanto las propiedades físicas, -
como las propiedades resistentes a la llama y al calor de la
espuma K.



1

- T A B L A - V -

Espuma

K

Ingredientes:

5

Componente A:

Poliisocianato

134

Tris (β-cloroetil)fosfato

15

L-5340

1

R-11B

15

10

Componente B:

Poliol I

35

DEM-431

8

DC-193

1

R-11B

18,5

15

Componente C:

Catalizador V²

1,12

N-metilmorfolina

2,0

Características de subida (mins: - segundos)K

20

Mezcla

0:10

Subida

0:55

Libre de pegajosidad

4%00

Aspecto y propiedades de espuma:

Ninguna contracción

Densidad, pcf

1,93

25

Resistencia compresiva (psi)

||

30,4

⊥

15,5

Friabilidad (%pérdida de peso)

18,0

Índice de oxígeno (%)⁴

33,0

30

Análisis gravimétrico térmico 50% de pérdida de peso a (°C)

600

1 Nota al pie de la Tabla V

¹ DEN-431: Resina epoxi novolac, viscosidad de 76,500 cps. a -
25°C, Dow véase "D.E.M. Resinas Epoxi Novolac" The Dow Chemi-
cal Company, 1967, pgs. 1-2.

5 ² Catalizador V: Una solución consistente en 35 por ciento de
peso de tetrametilamonio 2-etilhexanoato disuelto en dietile-
no glicol.

³ Friabilidad. Tanto por ciento de pérdida de peso de muestra
según se determina de acuerdo con el Método de Ensayo ASTM -
10 C-421.

⁴ Ensayo de inflamabilidad efectuado de acuerdo con el procedi-
miento ASTM -D-2863 y comunicado como tanto por ciento de con-
tenido de oxígeno requerido para mantener la combustión de la
muestra.

15

- N O T A -
=====

La presente patente de invención comprende las si-
guientes reivindicaciones:

20 1.- Procedimiento para la preparación de un sistema
cocatalizador para la trimerización de un poliisocianato, ca-
racterizado porque comprende la operación de mezclar desde al-
rededor de 3 hasta alrededor de 35 moles por ciento de un ca-
talizador de trimerización de amina terciaria, con una canti-
25 dad desde alrededor de 15 hasta alrededor de 97 moles por cie-
to de una sal cuaternaria de amonio de ácido alcohólico infe-
rior, en que los sustituyentes cuaternarios están selecciona-
dos independientemente del grupo consistente en alquilo infe-
rior y aralquilo.

30

1 2.- Procedimiento según la reivindicación preceden
te, para la preparación de un polímero celular, en que la -
principal unidad de polímero recurrente es isocianurato, que
comprende la operación de reunir, en presencia de un agente
5 hinchador, un poliisocianato, un catalizador de trimerización
y una cantidad menor de un poliol, caracterizado por la mejo
ra que comprende el empleo, como catalizador, de una combina
ción de los siguientes ingredientes: un catalizador de trime
10 rización de amina terciaria y una sal cuaternaria de amonio,
de ácido alcanóico inferior, en que los sustituyentes cuater
narios están seleccionados independientemente del grupo con
sistente en alquilo inferior y aralquilo.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac
terizado porque dicho poliisocianato es polimetileno polife
nil isocianato conteniendo desde alrededor de 30 por ciento
hasta alrededor de 85 por ciento de peso de metilenobis (fe--
nil isocianato).

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac
terizado porque está presente en la mezcla de reacción forma
dora de espuma de polímero, una cantidad catalítica de un -
compuesto de poliepóxido monómero.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac
terizado porque la amina terciaria es N,N-dimetilciclohexila
mina.

 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac
terizado porque la sal de amonio es tetrametilamonio 2-etil-
hexanoato.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac

1 terizado porque la 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 en un diluyente.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
dentes, para la preparación de un polímero celular, en que la
principal unidad de polímero recurrente es isocianurato y -
que comprende el reunir, en presencia de un agente hincha-
dor, un poliisocianato, un catalizador de trimerización y una can-
10 tidad menor de un poliol, caracterizado por la mejora, que -
comprende emplear como catalizador una combinación de los si-
guientes ingredientes: N,N-dimetilciclohexilamina; y tetrae-
tilamonio 2-etilhexanoato.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracte-
rizado porque el poliisocianato es polimetileno polifenil -
socianato conteniendo desde alrededor de 30 por ciento hasta
alrededor de 85 por ciento de peso de metilenobis (fenil iso-
cianato).

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque está presente, en la mezcla de reacción -
formadora de la espuma polímera, una cantidad catalítica de
un glicidil éter de una resina de novolac.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado 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 en un diluyen-
te.

30 13.- Procedimiento para la preparación de un siste-
ma cocatalizador para la trimerización de un poliisocianato.

1

5

15

20

25

30

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta la presente memoria de veintiocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID -9 JUL 1975

CARLOS ROEB
P. R.
Fdo. Pedro Malameron