



29

439807

P.- 60.978

U.S.Ser.Nos. 253.144 y
344.694 - Div.

Int. Cl.: C08G//C04B

MEMORIA DESCRIPTIVA

439807

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 100 West Tenth Street, Wilmington,
Delaware, Estados Unidos de América,
con oficina en 200 Bush Street,
San Francisco, California, Estados
Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CONCENTRADO ADECUADO
PARA USO EN LA FORMACION DE UNA ESPUMA A BASE DE AZUFRE"

(Clase Internacional C08g)

21-7-75

- 1 -

POOR
QUALITY



FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Campo de la Invención

Esta solicitud de patente está orientada a materiales alveolares rígidos o semi-rígidos que contienen azufre, los cuales son particularmente adecuados para uso en aplicaciones para edificios, particularmente en los casos en que se desean propiedades aislantes.

En el pasado, se ha hecho cierto uso de materiales alveolares rígidos o "espumas" en aplicaciones en las que se deseaban características de aislamiento y absorción acústica. En general, los materiales que tenían suficiente solidez para uso en aplicaciones tales como construcción de edificios y de pavimentos, etc., estaban constituidos por resinas sintéticas alveolares tales como poliuretanos, poliestirenos, etc. Si bien estos materiales han sido utilizados satisfactoriamente en muchas aplicaciones, su utilización en gran escala en la construcción se ha visto limitada debido al coste relativamente alto de los poliuretanos y al hecho de que no se ha encontrado ningún método satisfactorio para la producción in situ del poliestireno. Por consiguiente, es deseable que se proporcionen espumas rígidas que tengan un coste bajo y que se puedan producir fácilmente en el lugar de su utilización.

Los intentos realizados para incorporar azufre, materia prima de fácil adquisición y bajo coste, en formula



5 ciones de espuma rígidas, no han dado resultado totalmente satisfactorio debido a las dificultades para producir espumas estables sin sulfuro de hidrógeno, cuya utilización da como resultado la presencia de olor persistente en los materiales acabados. Por esta razón, es sumamente deseable que se puedan producir espumas rígidas que son económicas debido a la incorporación de cantidades sustanciales de azufre y que, debido a que no se emplea ni se forma cantidad alguna de sulfuro de hidrógeno en la generación de la espuma,
10 son relativamente inodoras y poseen cualidades ventajosas iguales a otras espumas tales como las basadas en formulaciones de resinas sintéticas costosas. Estas cualidades incluyen ligereza de peso combinada con alta solidez y propiedades satisfactorias de aislamiento y de resistencia a la
15 humedad. Adicionalmente, las composiciones deberían ser difícilmente inflamables y deberían ser resistentes al ataque producido por la mayoría de los disolventes orgánicos.

Descripción de la Técnica Anterior

20 La condensación de azufre con fenol ha sido descrita por Wegler, Kuehle, y Schaefer en un artículo titulado "Recent Methods of Preparatory Organic Chemistry, Reactions of Sulfur with Aromatic and Aliphatic Compounds" ("Métodos Recientes de Química Orgánica Preparativa. Reacciones del Azufre con Compuestos Aromáticos y Alifáticos"),
25 Angew. Chem., Vol. 70, Núm. 12, págs. 351-67 (junio de 1958).



Se hacían reaccionar aproximadamente 3 partes de fenol con 1 parte de azufre en presencia de agua y NaOH.

5 La Patente de los EE.UU. 3.494.966 describe la producción de polialcoholes fenólicos en los que los anillos sustituidos con hidroxilo están unidos por puentes de azufre que tienen preferiblemente menos de aproximadamente 2 átomos de azufre y en los cuales al menos el 60% de la totalidad de los enlaces -S-C \searrow de los grupos fenil-sulfuro se encuentran en posición orto con respecto a al menos un grupo hidroxilo por cada anillo aromático sustituido con hidroxilo.

15 Las Patentes de Canadá 879.722 y 879.723 describen métodos de formación de fenol-polisulfuros útiles para conversión en mercapto-fenoles por reacción de fenol y azufre en presencia de catalizadores del tipo Friedel-Crafts.

20 La Patente de los EE.UU. 3.337.355 describe un procedimiento para la producción de azufre alveolar sólido calentando el azufre a temperatura superior a su punto de fusión, mezclando un agente estabilizador con el azufre fundido, mezclando un agente de aumento de viscosidad con el azufre fundido, formando burbujas en el azufre fundido, y enfriando el mismo por debajo de su punto de fusión.

RESUMEN DE LA INVENCION

25 Se ha encontrado ahora que se pueden producir materiales alveolares rígidos excelentes por conversión en es



5 puma de compuestos aromáticos que contienen puentes de polisulfuro obtenidos poniendo en contacto azufre elemental a temperaturas elevadas con ciertos compuestos aromáticos carbocíclicos sustituidos o ciertos compuestos aromáticos heterocíclicos sustituidos. Las espumas alveolares se producen haciendo reaccionar un mol del compuesto aromático carbocíclico o heterocíclico que contiene al menos un grupo funcional de la clase $-OH$ ó $-NHR$, donde R es H ó alcoholo inferior, con al menos 2 moles de azufre fundido para formar un polisulfuro aromático. Este material se reticula en estado de fusión con un compuesto que tiene al menos 2 puntos reactivos capaces de reaccionar con el grupo $-OH$ ó $-NHR$ presente en el polisulfuro.

15 Un sistema reactivo capaz de generar CO_2 ó COS in situ se introduce en el producto mientras que el mismo se encuentra todavía en estado de fusión y antes de que se complete la reacción de reticulación, para convertir el material en espuma. El material se enfría después a la temperatura ambiente, formando una espuma alveolar.

20 Como ejemplos de los agentes de reticulación que se pueden emplear para efectuar la reticulación de los materiales de polisulfuro aromático por reacción con sus grupos funcionales, se pueden citar los poliepóxidos, en particular diepóxidos de los tipos empleados en la fabricación de resinas epoxídicas, y los poliisocianatos o isotiociana-

25

29 JUL 1975

tos. Así, los epóxidos incluyen los prepolímeros de resina epoxídica preparados por reacción de bisfenol A con epíclorhidrina.

5 El sistema reactivo de producción de gas que se introduce durante la reticulación puede comprender una combinación de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, etc., con un carbonato tal como carbonato de sodio o de calcio, etc., o un bicarbonato tal como bicarbonato de sodio o de potasio. Puede utilizarse un ácido orgánico típico, más débil, tal como los ácidos acético, propiónico, benzoico, etc., con los bicarbonatos para generación in situ de CO₂.
10 No obstante, cuando se emplea un poliisocianato como agente de reticulación y se introduce en presencia de un ácido, posee la ventaja de generar el CO₂ necesario para la formación de la espuma al mismo tiempo que produce la reticulación del polisulfuro. Adicionalmente, cuando se emplean ácidos carboxílicos orgánicos particulares que se describirán, y se introducen en la mezcla de polisulfuro fundida, la incorporación de cantidades sustanciales de los ácidos
15 en la estructura de polisulfuro da como resultado, cuando se añade poliisocianato, una reticulación adicional, usualmente por formación de poliamidas como consecuencia de la reacción de los grupos isocianato y ácido, con generación concomitante de CO₂ in situ que favorece la formación de
20 una estructura alveolar fina y tupida en el producto resul

18.6.73



tante.

La reticulación de tipo poliamida es, por supuesto, además de la formación de enlaces de poliuretano o de poliurea, el resultado de la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo o amino presentes en los anillos aromáticos. Pueden emplearse como sustancias reaccionantes isotiocianatos de manera análoga con la misma efectividad. Cuando se emplean los isotiocianatos, el gas desprendido es COS.

En la fabricación de los productos alveolares, además de los componentes básicos descritos, se pueden emplear también azufre adicional hasta varias veces el peso del polisulfuro aromático, agentes estabilizadores útiles en ocasiones cuando se emplea azufre adicional, agentes tensoactivos, y polisulfuros alifáticos que imparten flexibilidad a las espumas.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Lo que sigue ilustra la preparación de productos preferidos que constituyen ejemplos de las espumas obtenidas.

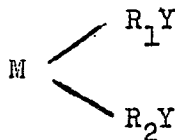
El compuesto aromático contiene desde aproximadamente 4 a 24 átomos de carbono; en el caso de un compuesto carbocíclico tiene una energía de estabilización (E.E.) de al menos 20 Kcal/mol, y en el caso de un compuesto heterocíclico tiene una energía de estabilización de al menos 10



Kcal/mol. El compuesto aromático está sustituido por al menos uno, y preferiblemente de 1 a 4, grupos de la fórmula -OH ó -NHR, en la que R es hidrógeno o alcohol de 1 a 6 átomos de carbono. Los compuestos aromáticos contendrán al menos dos y preferiblemente al menos tres hidrógenos de anillo por molécula. Desde aproximadamente 0,5A a 50A partes de azufre elemental, preferiblemente aproximadamente 2A a 9A partes, se pondrán en contacto con cada parte del compuesto aromático, siendo A un número igual al número medio de grupos -OH ó -NHR en el compuesto aromático sobre una base molar. La mezcla se calienta durante un período comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 horas a una temperatura superior a aproximadamente 120°C, preferiblemente desde aproximadamente 120°C a 250°C, para formar un precursor de la espuma de polisulfuro poliaromático (P.E.). La formación de la espuma se lleva a cabo de la manera siguiente. El producto que contiene puentes de polisulfuro se pone en contacto a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y 200°C con desde aproximadamente 0,002 a 0,50, preferiblemente de 0,005 a 0,15, equivalentes de ácido por cada 100 g del precursor de espuma, de un compuesto de carácter ácido de uno de los tipos siguientes:

(1) Acidos de la fórmula

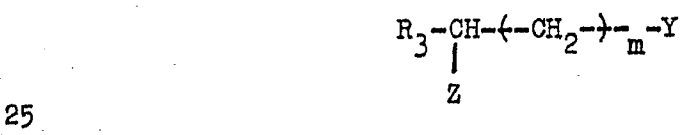
25





en la cual Y es $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$; $\overset{\text{O}}{\uparrow}\text{S}-\text{OH}$, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-\text{OH}$, donde J es H o alcohol
 5 lo de 1 a 6 átomos de carbono; $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-\text{OH}$, donde L es H, hidro-
 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{L}$
 carbilo de 1 a 18 átomos de carbono, o es un grupo igual al
 otro grupo unido directamente al átomo de fósforo a través
 de un enlace carbono-fósforo;
 10 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{B}-\text{OH}$, donde J es como se ha definido anteriormente; o $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{B}-\text{OH}$,
 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{Q}$
 donde Q es H, hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono, o es
 un grupo igual al otro grupo unido directamente al átomo de
 boro a través de un enlace carbono-boro; R_1 y R_2 son radica-
 15 les hidrocarburos divalentes de 1 a 20 átomos de carbono
 que pueden estar sustituidos por hasta dos grupos halógeno,
 hidroxilo, o mercapto por radical y pueden contener de 1 a 3
 grupos vinileno o etnileno por radical, M es O, S, ó
 $\text{--}(\text{--CH}_2\text{--})\text{--}_f$, f es un número entero comprendido entre 1 y 10,
 20 y la suma de los átomos de carbono en R_1 y R_2 está compren-
 dida entre 2 y 18.

(2) Acidos de la fórmula

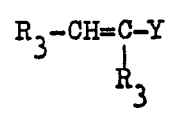




en la cual Y es como se ha descrito anteriormente, R₃ es H ó un radical hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono que puede estar sustituido por hasta dos grupos halógeno, hidro-
 xilo, o mercapto y puede contener de 1 a 3 grupos vinileno
 5 o etinileno, Z es un grupo hidroxilo, halógeno, o mercapto, ó H cuando m es mayor que 0, m es un número entero comprendido entre 0 y 18, y la suma de los átomos de carbono en R₃ y $-(\text{CH}_2)_m-$ está comprendida entre 1 y 19.

10 (3) Oligómeros de adición constituidos por 2 a 5 unidades de los ácidos insaturados de (2).

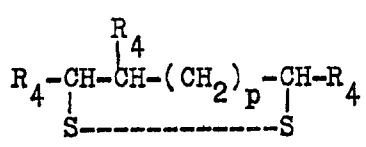
(4) Acidos insaturados de la fórmula



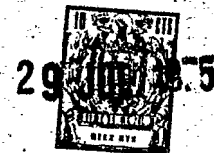
en la cual R₃ e Y son como se ha definido previamente.

15 (5) Oligómeros de adición constituidos por 2 a 5 unidades de los ácidos de (4).

(6) Acidos heterocíclicos de la fórmula



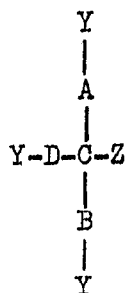
20 en la cual R₄ es H, Y como se ha definido previamente, un radical hidrocarburado alifático de 1 a 10 átomos de carbono, o un radical hidrocarburado alifático de 1 a 10 átomos
 25 de carbono sustituido con el grupo ácido Y como se ha defini



do previamente, donde al menos un grupo R_4 es un radical carboxilo o un radical hidrocarburado alifático sustituido, y donde p es 1 ó 2.

5 (7) Acidos polibásicos parcialmente esterificados que pueden contener un grupo hidroxilo, mercapto, carboxi, vinileno o etinileno, y tienen un peso equivalente de ácido (peso molecular dividido por el número de grupos ácidos libres) comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 100 a aproximadamente 1000.

10 (8) Acidos de la fórmula



15

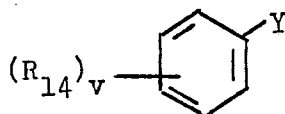
20 en la cual Y es como se ha definido previamente, A, B, y D son independientemente $C_n H_m (R_{11})_p (R_{12})_q$, n es un número entero comprendido entre 0 y 5, p es un número entero comprendido entre 0 y 2, q es un número entero comprendido entre 0 y 1, R_{11} es alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, Z es H, OH, ó SH, m es un número entero igual a o menor que $2n-p-q$, R_{12} es OH ó SH, y en al menos 2 de A, B y D, n es igual a o mayor que 1.

25



(9) Acidos de la fórmula $R_{13}Y$, en la cual Y es como se ha definido previamente y R_{13} es un grupo hidrocarburado de 3 a 24 átomos de carbono donde Y está unido a R_{13} a través de un grupo alicíclico de 3 a 12 átomos de carbono.

5 (10) Acidos de la fórmula



10 en la cual Y es como se ha definido previamente, R_{14} es SH, un radical hidrocarburado alifático de 2 a 24 átomos de carbono, o un radical hidrocarburado cicloalifático de 5 a 20 átomos de carbono, y v es un número entero comprendido entre 1 y 5.

15 Esta reacción se completa generalmente en un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 minuto y 10 horas, usualmente entre 5 minutos y una hora. El producto formado se denomina precursor de espuma modificado (PEM). Pueden emplearse altas proporciones de ácido dentro del intervalo especificado para preparar un concentrado que pueda diluirse después con azufre adicional, y continuarse el procedimiento de formación de la espuma.

20

Este material se convierte luego en espuma mezclándolo con un compuesto de la fórmula $R_5(NCX)_n$ en la cual R_5 es un radical orgánico polivalente, X es un chalcógeno que

25



5 tiene un peso molecular menor de 33, y n es un número ente-
 ro que vale como mínimo 2, y dejandos que la mezcla se en-
 frie por debajo de su punto de reblandecimiento. El isocia-
 nato se emplea en cantidad suficiente para proporcionar un
 10 número de grupos isocianato suficiente para reaccionar con
 al menos el 10%, preferiblemente el 50% y más preferible-
 mente con aproximadamente el 100% de los grupos ácidos pre-
 sentes. En aquellas mezclas que tengan grupos funcionales
 que sean más reactivos que los grupos carboxilo, por ejem-
 15 plo los grupos hidroxilo y amino alifáticos, debe añadirse
 un número suficiente de grupos isocianato para reaccionar
 con la totalidad de los grupos más reactivos, más el núme-
 ro adicional suficiente para reaccionar con el número requere-
 do de grupos carboxilo. Puede emplearse isocianato adicio-
 20 nal para reaccionar con los grupos funcionales menos reacti-
 vos que el grupo carboxilo, pero se prefiere no emplear un
 exceso de isocianato sobre el requerido por todos los grupos
 funcionales presentes.

EMPLEO DE AZUFRE ADICIONAL

20 En otra realización de la invención, se puede mez-
 clar azufre elemental adicional con el producto de la reac-
 ción compuesto aromático-azufre, antes o después de la adi-
 ción del ácido. Esta cantidad adicional de azufre, que pue-
 de emplearse en cantidades de hasta la cantidad que propor-
 25 cione no más de aproximadamente 50 partes de azufre total

29



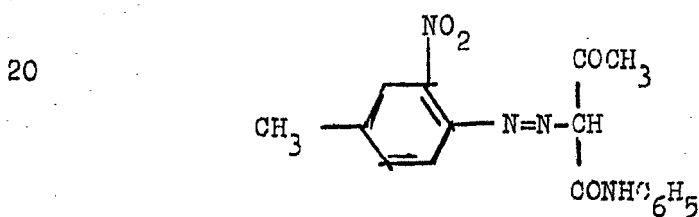
5 por cada parte del compuesto aromático, no precisa ser puesta en contacto con el producto durante un período largo de tiempo como en el caso de la reacción entre el compuesto aromático original y el azufre, y por tanto se puede añadir al producto de la reacción en forma sólida o en forma fundida, después de lo cual se puede mezclar a fondo, pudiendo luego incorporarse el ácido a la mezcla resultante. Alternativamente, puede incorporarse por mezclado después de la reacción del ácido con el producto de la reacción aromático-
10 -azufre. Cuando se emplea esta cantidad adicional de azufre elemental, es preferible, dependiendo de la viscosidad final, emplear un agente estabilizador en la composición. Aquellas composiciones que tienen una viscosidad baja se mejoran sustancialmente por la adición de un agente estabilizador. La viscosidad final depende de la naturaleza del ácido empleado. Aquellos ácidos que conducen a un alto grado de reticulación, dan productos de alta viscosidad. Tales ácidos son (1) aquéllos que tienen grupos funcionales múltiples además del grupo ácido y (2) los ácidos insaturados, p.ej., ácido acrílico.
20

25 Por cada 100 g de azufre adicional añadido al precursor de espuma, tienen que añadirse desde aproximadamente 0,002 a 0,50 equivalentes de ácido adicional. Para la mayor parte de las espumas, bastará añadir de 0,005 a 0,15 equivalentes.

29 75

La cantidad de agente estabilizador a emplear es tá comprendida entre 0 y 25%, preferiblemente entre 0 y 10%, en peso, basada en el total de azufre y compuesto aró mático presente.

5 El agente estabilizador es un material inerte fi
namente dividido que tiene partículas individuales de for-
ma semejante a placas. Ejemplos de agentes estabilizadores
son mica molida, pigmento de aluminio, aquellas arcillas
que tienen partículas semejantes a placas tales como algu-
10 nos caolines o arcillas de porcelana, aquellos talcos que
tienen partículas en forma de placas, aquellas arenas que
tienen partículas en forma de placas tales como ciertos
óxidos de silicio, y pigmentos orgánicos en forma de placas
tales como el vendido bajo el nombre comercial de Amarillo
15 Permanente que es el producto de copulación entre p-nitro
anilina diazotada y acetoacetanilida, y el vendido bajo el
nombre comercial de Amarillo Hansa G que tiene la fórmula
general:



25 Puede utilizarse un solo agente estabilizador, o
una combinación de los mismos. Los agentes estabilizadores



se describen en la Patente de los EE.UU. Núm. 3.337.355, que se ha mencionado con anterioridad.

Al decir que el agente estabilizador debe ser inerte, quiere darse a entender que el mismo no reaccionará con el azufre, el compuesto arílico, etc., en tal grado que llegue a descomponer la estructura o a impedir la formación de burbujas en el interior del material. Además, se pueden utilizar cargas inertes tales como fibra de vidrio para reforzar las propiedades de la espuma o reducir el coste.

LOS COMPUESTOS AROMATICOS

Ejemplos de compuestos aromáticos adecuados que pueden emplearse incluyen aquellos compuestos que tienen una energía de estabilización (E.E.) de al menos aproximadamente 20 kcal/mol para los compuestos carbocíclicos, y de al menos aproximadamente 10 kcal/mol en el caso de los heterocíclicos. La energía de estabilización se define como la diferencia en calor de combustión entre el compuesto aromático y la cantidad calculada para el compuesto hipotético correspondiente considerado sin referencia a su carácter aromático. Así, el calor real de combustión del benceno se compara con el calculado para el compuesto hipotético 1,3,5-ciclohexatrieno.

Ejemplos de compuestos carbocíclicos aromáticos adecuados que se pueden emplear incluyen aquellos compuestos



en los que el núcleo es benceno, tolueno, bifenilo, bifeni-
leno, naftaleno, azuleno, sulfuro de difenilo, éter difeni-
lico, trifenilamina, difenilmetano, dimetil-difenilmetano,
5 etc. Cada núcleo puede estar sustituido con uno a tres,
preferiblemente no más de uno, grupos hidroxilo, amino o
amino secundario por cada anillo aromático.

Ejemplos de compuestos adecuados de este tipo in-
cluyen fenol, resorcina, p,p'-dihidroxidifenilo, anilina,
4-mercaptofenol, p-hidroxianilina, etc.

10 En el caso de los compuestos heterocíclicos, és-
tos pueden incluir aquellos compuestos que tienen como nú-
cleos unidades monocíclicas o policíclicas y pueden conte-
ner, por ejemplo, un anillo heterocíclico y un anillo car-
bocíclico así como anillos heterocíclicos mixtos. Los hete-
15 roátomos que pueden estar presentes incluyen oxígeno, ni-
trógeno, y azufre.

Así pues, ejemplos de los núcleos heterocíclicos
adecuados (los cuales estarán sustituidos por los grupos
hidroxilo o amino requeridos) incluyen furano, tiofurano,
20 pirrol, isopirrol, tiofeno, piridina, indol, quinoleína,
escatol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, isoxazol, oxazol,
tiazol, isotiazol, 1,2-oxadiazol, 1,2,3,4-oxadiazol, 1,2,3,4-
-oxatriazol, 1,2,3-dioxazol, triazina, p-isoxazina, oxepina,
indeno, iscindeno, benzofurano, tionafteno, 2-isobenzazol,
25 benzoxazol, 1,2-benzopirano, cromona, quinoleína, etc. Los



núcleos descritos pueden estar sustituidos por grupos alcohol inferior.

Los compuestos aromáticos preferidos son los materiales carbocíclicos sustituidos por grupos hidroxilo. El más preferido es el fenol.

ACIDOS UTILES COMO MODIFICADORES

Los ácidos útiles en la formación de los productos de espuma de esta invención son aquellos ácidos que son solubles en el precursor de espuma o son líquidos en las condiciones de reacción, esto es, que funden por debajo de 250°C. Se prefiere que los ácidos tengan un punto de ebullición superior a 100°C, preferiblemente superior a 140°C, pero que fundan por debajo de 160°C. Se prefieren los ácidos carboxílicos, y los ácidos se describirán en términos de los ácidos que contienen el grupo carboxilo. Sin embargo, debe entenderse que como los ácidos sulfónicos, fosfónicos, fosfínicos, borónicos, y borínicos son modificadores efectivos, se pueden emplear los homólogos respectivos de cada uno de los ácidos carboxílicos que se describen a continuación. Los ácidos polibásicos de fósforo y boro pueden estar parcialmente esterificados por grupos alcohol inferiores, p.ej., los de 1 a 6 átomos de carbono. Los ácidos fosfínicos y borínicos pueden contener grupos adicionales como se ha descrito, usualmente el mismo grupo unido directamente a los respectivos átomos de fósforo o



de boro.

Los ácidos carboxílicos del primer tipo incluyen ácidos alifáticos dicarboxílicos tales como los ácidos glu-
térico, pimérico, adípico, azelaico, etc., ácidos de enla-
5 ce oxo tales como el ácido diglicólico y ácidos que contie-
nen enlaces tio y ditio. Ejemplos de los di-ácidos que con-
tienen enlaces tio incluyen los ácidos tiodipropiónico,
tiodibutanoico, tiodipentanoico, tiodihexanoico, etc. Ejem-
plos de los ácidos ditiodicarboxílicos incluyen los ácidos
10 ditiodiglicólico, ditiodipropiónico, ditiodibutanoico, di-
tiodipentanoico, ditiodihexanoico, ditiodibenzoico, etc.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados ade-
cuados de los tipos (2) y (4) que se pueden emplear inclu-
yen ácidos alquenoicos tales como los ácidos acrílico,
15 2-cloroacrílico, metacrílico, propargílico, crotonico, pen-
tencico, hexenoico, oleico, $\Delta^{9,10}$ -decilénico, palmitolei-
co, linoleico, linolénico, eleostéarico, parinárico, toriri-
co, etc., y materiales sustituidos con grupos aromáticos ta-
les como ácido cinámico, ácido α -fenilcrotonico, etc.

Los oligómeros de adición de estos ácidos (tipos
3 y 5) que se pueden emplear adecuadamente incluyen mate-
riales tales como los dímeros y trímeros, etc., de ácido
oleico, de ácido linoleico, y de ácidos grasos de aceite de
resina que se preparan por adición en el enlace doble y han
25 encontrado uso previamente en la modificación de resinas

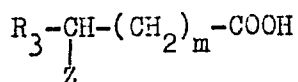


alquídicas. Materiales de este tipo se describen en Fatty Acids and Their Industrial Applications ("Acidos Grasos y Sus Aplicaciones Industriales"), editado por E. Scott Patteson, Marcel Dekker, Inc., 1968.

5 Pueden utilizarse también oligómeros de adición de los ácidos del tipo (4) los cuales son ácido acrílico o ácidos acrílicos sustituidos (tipo 5).

Ejemplos de otros ácidos carboxílicos adecuados del tipo (2) que tienen la fórmula general:

10



que se pueden emplear en este procedimiento incluyen los ácidos que contienen halógenos tales como los ácidos cloroacético, bromoacético, α -cloropropiónico, β -cloropropióni
 15 co, etc., ácidos que contienen grupos hidroxilo tales como los ácidos glicólico y láctico, etc., y ácidos sustituidos con grupos mercapto tales como ácido α -mercapto-acético, ácido β -mercapto-propiónico, ácidos mercapto-butanoicos, ácidos mercapto-pentanoicos, ácido 6,8-dimercapto-octanoico,
 20 etc.

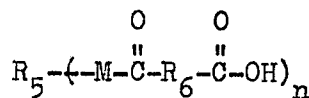
Ejemplos de ácidos del tipo (6) que contienen una estructura ditio-cíclica incluyen ácido 1,2-ditiolano-4-
 -carboxílico, ácido 1,2-ditiano-3,6-dicarboxílico, ácido
 6,8-tióctico, etc. y, por supuesto, los ácidos homólogos
 25 que contienen grupos sulfónicos o átomos de fósforo o de boro.



Ejemplos de compuestos adecuados del tipo (7) (empleando los ácidos carboxílicos como ejemplos) se ilustran como sigue:

1) Hemi-ésteres de ácidos dibásicos que tienen la fórmula

5



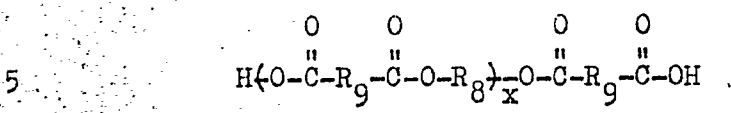
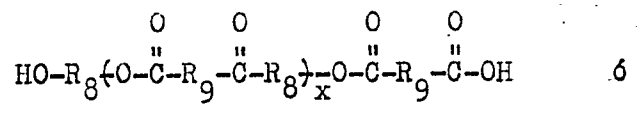
10

en la que R_5 es un grupo hidrocarburado que tiene una valencia igual a n y de 1 a 150 átomos de carbono o un grupo poliéter que tiene de 4 a 150 átomos de carbono, comprendiendo dicho poliéter unidades monómeras de 2 a 12 átomos de carbono, y en el que R_5 puede estar sustituido por hasta aproximadamente 6 grupos hidroxilo o mercapto; M es $N-R_7$, S ó O ; n es un número entero comprendido entre 1 y 3 cuando R_5 tiene 1 átomo de carbono y n es un número entero comprendido entre 1 y 5 cuando R_5 tiene 2 o más átomos de carbono; R_6 es un di-radical hidrocarburado que tiene de 2 a 24 átomos de carbono y puede estar sustituido con de 1 a 2 grupos hidroxilo o mercapto; y R_7 es H o un grupo alcoholilo de 1 a 4 átomos de carbono.

15

20

2) Poliésteres terminados en mono- o di-ácido, formados por la reacción de uno o más ácidos dibásicos con uno o más glicoles, teniendo dichos poliésteres la fórmula:

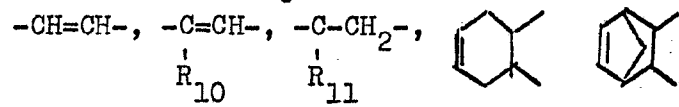


en las cuales R_9 es un di-radical hidrocarburado o una mezcla de di-radicales que tiene(n) de 2 a 24 átomos de carbono, y R_8 es un di-radical hidrocarburado o una mezcla de di-radicales que tiene(n) de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo poliéter o una mezcla de grupos poliéter que tiene(n) de 4 a 24 átomos de carbono, y o bien R_8 ó R_9 , o ambos, pueden contener 1 ó 2 grupos vinileno o etinileno; x es un número entero comprendido entre 1 y 50, preferiblemente entre 1 y 20.

Los ésteres ácidos de diácidos pueden prepararse fácilmente por procedimientos conocidos en la técnica. Así, se pueden formar los ésteres ácidos del ácido maleico por monoesterificación catalizada por ácidos del ácido maleico o preferiblemente por la reacción de una cantidad apropiada de anhídrido maleico con un compuesto que contiene grupos hidroxilo o mercapto. Los hemi-ésteres del anhídrido alcohil- o alquenil-succínico se pueden preparar de la misma manera que los hemi-ésteres de los ácidos cíclicos-1,2-dicarboxílicos.

29 JUL 1975

Ejemplos de 1,2-di-radicales insaturados representados por el grupo R_6 incluyen:



5 y $-\overset{\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-$, donde R_{10} es H o un grupo alcohilo de peso molecular bajo, y R_{11} es un grupo alqueno de 1 a 22 átomos de carbono. Algunos ácidos típicos útiles como intermediarios en la preparación de semi-ésteres de esta invención con los ácidos maleico, fumárico, itacónico, tetrahydroftálico, metil-maleico, etil-maleico, alil-succínico, 2-hexenilsuccínico, 2-eicosenilsuccínico, 2-pentenilsuccínico, y metil-nádico. Por supuesto, los anhídridos correspondientes de los ácidos arriba citados son también intermediarios útiles en la preparación de hemi-ésteres.

15 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo o mercapto que se pueden hacer reaccionar con los ácidos dibásicos descritos arriba, pueden seleccionarse de entre las categorías siguientes:

20 (1) Compuestos sustituidos con un solo grupo hidroxilo o mercapto tales como metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etil-hexanol, 2-metil-octanol, 1-nonanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, 2-propen-1-ol, etc.; metanotiol, etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-hexanotiol, etc., y mezclas de los mismos.



(2) Compuestos sustituidos con más de un grupo hi
droxilo o mercapto tales como etilén glicol, dietilén gli-
col, 1,4-butanodiol, 2-butenol-1,4-diol, 2,2-dimetil-1,3-
-propanodiol, 1,2-propanodiol, glicerina, trimetilol-propa
5 no, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, sacarosa, manita, sor
bita, 1,4-di(hidroximetil)ciclohexano, sulfuro de 2,2'-dih
droxietilo, etc., 2-mercapto glicerina, 1,2-dimercapto-eta
no, 1,2-dimercapto-propano, 2,2'-dimercapto-dietiléter,
1,4-dimercapto-butano, 2-butenol-1,4-ditio, 1,2-dimercapto-
10 -hexano, etc. Un polialcohol particularmente útil es un ma
terial comercialmente asequible que se produce por la conden
sación de óxido de propileno con trimetilolpropano, Plura-
col TP-340, que contiene 3 grupos hidroxilo y tiene un peso
molecular de aproximadamente 300.

(3) Compuestos de tipo poliéster polihidroxilados
tales como los recomendados generalmente para uso en la pro
ducción de poliuretano. Tales materiales incluyen poliéster-
res terminados en hidroxilo y carboxilo tales como los pro-
ductos de condensación ácido maleico-polialcohol, aceite de
20 ricino, triglicéridos de ácido ricinoleico y los productos
de transesterificación de aceite de ricino y glicerina u
otros polialcoholes como los que se han enumerado arriba.

(4) Compuestos de tipo poliéter polihidroxilados
tales como los formados por los productos de adición catali
25 zados por bases de óxidos de alcoholeno (p.ej., óxido de



5 etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno) con poli
alcoholes, tales como los que se han enumerado arriba; y
los poliésteres α,ω -dihidroxiados tales como polietilengli
col, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, polihexa-
metilenglicol, etc.

10 Los ácidos de poliésteres útiles en la presente
invención se preparan fácilmente por la reacción de un áci
do dibásico y un alcohol divalente por los métodos bien co
nocidos en la técnica de los poliésteres insaturados. Tales
procedimientos se describen en las Patentes de los EE.UU.
2.195.369, 3.196.131, y 3.197.439.

15 Los poliésteres terminados en diácido se producen
utilizando un ligero exceso molar de ácido dibásico en compa
ración con el compuesto dihidroxilado; en tanto que los po
liésteres terminados en monoácido se producen utilizando
cantidades esencialmente iguales en moles de diácido y gli
col. La reacción se puede llevar a cabo en ausencia de cata
lizador, o bien puede emplearse un catalizador ácido. El
20 agua de esterificación se elimina por destilación a medida
que se forma.

25 Los diácidos útiles en este procedimiento inclu
yen los ácidos maleico, succínico, adípico, o-ftálico, fumá
rico, glutárico, alcohilsuccínico, hexenilsuccínico, t-butil-
i-ftálico, 1,4-di(carboximetil)ciclohexano, y diglicólico.
Pueden emplearse también mezclas de los diácidos.



Los ácidos carboxílicos que ilustran los triácidos del tipo (8) incluyen ácido cítrico, ácido 2-carboxi-4-hidroxi-4-metil-glutárico, ácido 3-carboximetil-5-mercapto-5-metil-adípico, ácido 4-carboxi-pimélico, ácido 2,3-dimetil-4-carboxietil-subérico, ácido 5-carboxietil-azelaico, y ácido 2-carboxi-sebácico.

Los ácidos del tipo (9) se ilustran por el ácido hexahidrobenczoico (ácido ciclohexano carboxílico), el ácido ciclopentano-carboxílico, carboxi-2,4-ciclopentadieno, carboxi-4-metil-cicloheptano, carboxi-ciclooctano, y carboxi-2,4-dimetil-ciclohexano. Las mezclas de ácidos nafténicos comerciales que contienen porciones sustanciales de derivados alcoholados de ácidos ciclopentano- y ciclohexano-carboxílicos son reactivos adecuados.

Los ácidos del tipo (10) se ilustran por ácidos sustituidos con alcoholo y alqueno tales como ácido etil-benzoico, ácido octadecil-benzoico, y los diversos ácidos sulfónicos del comercio tales como los ácidos alcoholbenceno-sulfónicos, p.ej., el ácido tetradecilbenceno-sulfónico. Son también útiles los ácidos poli-sustituidos tales como los ácidos dialcoholbenceno-sulfónicos y los ácidos dialcoholbenczoicos.

Pueden utilizarse mezclas de los ácidos en la modificación de los polisulfuros aromáticos. Se prefieren los ácidos carboxílicos de cada uno de los tipos. De entre és-



tos, se prefieren los ácidos insaturados de los tipos (1) y (2) arriba descritos, siendo el más preferido el ácido acrílico.

5 Aquellos ácidos dicarboxílicos que tienen los grupos carboxilo en átomos de carbono adyacentes son insatisfactorios debido a que tienden a formar anhídridos o a que son insolubles en la mezcla. Ácidos insatisfactorios incluyen los ácidos fumárico, maleico, y tereftálico.

POLISULFUROS ALIFATICOS

10 En otra realización de la invención, una cantidad de polisulfuro orgánico líquido suficiente para impartir flexibilidad a las espumas se incorpora en la mezcla en cualquier punto subsiguiente a la preparación del producto de la reacción compuesto aromático-azufre. El polisulfuro se
15 puede emplear en cualquiera de los dos tipos de composiciones previamente descritos -es decir, en aquéllas que no contienen azufre adicional, y en las que sí lo contienen-. Los polisulfuros líquidos se incorporan en cantidades comprendidas entre aproximadamente 5 y 200 por ciento en peso, preferiblemente entre aproximadamente 20 y 100 por ciento en peso,
20 con relación al producto de la reacción azufre-compuesto aromático.

25 Los polisulfuros líquidos orgánicos que se incorporan al producto de la reacción compuesto aromático-azufre con o sin azufre elemental adicional con objeto de impartir flexi



29 III 1975

bilidad y resistencia al choque a las espumas incluyen los descritos en "Polysulfide Polymers" ("Polímeros de Polisulfuros"), E.M. Felles y J.S. Jorzak, Industrial and Engineering Chemistry, noviembre de 1950, en las páginas 2217-5 -23. Así, dichos compuestos son usualmente disulfuros alifáticos, trisulfuros alifáticos, y tetrasulfuros alifáticos (usualmente el disulfuro), los cuales se producen por la reacción de un polisulfuro de sodio, tal como disulfuro de sodio, etc., con un dihalogenuro orgánico, usualmente 10 un dihalogenuro alifático. Entre los halogenuros que se han empleado se encuentran el dicloruro de metileno, dicloruro de etileno, dicloruro de propileno, diclorhidrina de la glicerina, epiclorhidrina, éter dicloroetílico, diclorometil-formal, dicloroetil-formal, y dicloruro de triglicol. Las 15 sustancias reaccionantes pueden incluir pequeñas cantidades de halogenuros trifuncionales o tetrafuncionales, la presencia de los cuales dará lugar a reticulación y aumentará la viscosidad de los polímeros resultantes. Usualmente, se prefiere no más de aproximadamente 10%, preferiblemente 20 mente aproximadamente 2% de reticulación.

Los materiales preferidos son aquéllos que se conocen con la denominación de polímeros líquidos de polisulfuro, vendidos por la Thiokol Corporation bajo las designaciones LP-2, LP-3, etc. Los polímeros líquidos tienen generalmente grupos tioalcohol terminales y pesos moleculares 25



comprendidos dentro del intervalo que va desde aproximada-
mente 500 a 10000, usualmente de aproximadamente 1000 a apro-
ximadamente 8000. Los materiales de polisulfuro se descri-
ben también como polisulfuros de polialcoholeno, o poli
5 mercaptanos, o bien, en los casos en que el monómero de di
halogenuro es predominantemente éter y/o formal, etc., po-
lisulfuros de polioxialcoholeno.

Los polisulfuros se pueden incorporar en cualquier
punto del procedimiento de preparación de las espumas des-
pués de la primera etapa (reacción del compuesto aromático
10 con el azufre) y antes de la adición del poliisocianato o
poliisotiocianato. Es preferible, sin embargo, que el poli
sulfuro se incorpore al precursor de espuma antes de la in
troducción del modificador de ácido carboxílico. Además,
15 se prefiere que se incorpore a la mezcla una cantidad adi-
cional del modificador, hasta aproximadamente 1 equivalente
de ácido por mol del polisulfuro. Así, el calentamiento del
polisulfuro con el precursor de espuma permitirá la incorpo-
ración de los grupos alifáticos primarios flexibles en las
20 cadenas más rígidas de compuesto aromático-polisulfuro, im-
partiendo flexibilidad al producto final.

En otra realización de la invención, además de o
en lugar de los polisulfuros líquidos se pueden incorporar
a la mezcla polialcoholes sustancialmente alifáticos de ca
25 dena larga, los cuales actuarán como agentes que imparten



flexibilidad. Cuando se emplean los polialcoholes, debería utilizarse isocianato o isotiocianato adicional para reaccionar con los grupos polialcohol. Análogamente, en el caso de los polisulfuros, los grupos sulfhidrilo y cualesquiera otros grupos reactivos presentes tales como hidroxilo, etc., deberían hacerse reaccionar con suficiente isocianato para asegurar una reacción completa.

La adición de los agentes que imparten flexibilidad es importante en tales casos en los que la espuma puede verse sometida a choques físicos, tales como en el aislamiento bajo el pavimento y en la protección y aislamiento de objetos móviles.

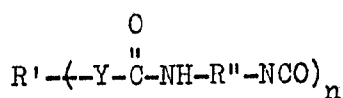
LOS POLIISOCIANATOS

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden emplear incluyen materiales aromáticos y alifáticos, así como materiales heterocíclicos. Ejemplos de materiales aromáticos adecuados incluyen 2,4-diisocianato de tolileno, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 2,6-diisocianato de tolileno, polimetilen-polifenil-isocianato (material polímero fabricado por Upjohn), diisocianato de bitolileno, diisocianato de dianisideno, diisocianato de trifenilmetano, y 3,3'-dicloro-4,4'-difenileno-diisocianato. Los materiales alifáticos y cicloalifáticos que se pueden emplear incluyen materiales tales como diisocianato de etileno, diisocianato de etilideno, 1,2-diisocianato de propileno, 1,2-diisocianato de ci-



clohexileno, etc. Pueden emplearse los análogos de isotiocianato de estos materiales, ejemplos de los cuales incluyen diisotiocianato de etilideno, 1,2-diisotiocianato de butileno, y diisotiocianato de para-fenileno.

5 Otro tipo de poliisocianato útil para esta invención es el de los denominados aductos prepolímeros de un compuesto de tipo polihidroxilado, polialcohol, o poli-amino y exceso de poliisocianato. Por ejemplo, el producto de la reacción de un mol de etilenglicol y dos moles de
10 diisocianato de tolueno. En general, los prepolímeros tienen la fórmula:



en la cual R' es el núcleo de un compuesto polihidroxilado
15 que tiene n grupos hidroxilo, R'' es un di-radical, Y es O, S, ó NR''', R''' es H o un grupo alcoholo de peso molecular bajo o un grupo arilo, y n tiene un valor de 2 a 6. Compuestos típicos incluyen el producto de reacción de diisocianato de tolueno con dietilenglicol, de p,p'-difenilmetano-diisocianato con trimetilolpropano, de m-xilileno-diisocianato con
20 decano-1,10-diol, de diisocianato de tolueno con el aducto de trimetilol-propano y óxido de propileno, diisocianato de tolueno con politetrametilenglicol, etc. Los poliisocianatos preferidos son diisocianatos aromáticos que tienen puntos de
25 ebullición superiores a 130°C y son solubles o líquidos en

29 JUN 1975

las condiciones de la reacción.

PREPARACION DE LA ESPUMA DE POLISULFURO AROMATICO

La reacción del material aromático con el azufre puede llevarse a cabo en equipo convencional en el que se provea agitación adecuada para asegurar el contacto entre los reactivos. El tiempo de reacción estará comprendido por lo general entre aproximadamente 1 y 24 horas, con preferencia entre aproximadamente 4 y 12 horas. La temperatura durante la reacción se mantiene por encima de aproximadamente 120°C, y preferiblemente entre aproximadamente 140°C y 170°C. Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador básico, p.ej., hidróxido de sodio o de calcio. Se prefieren los óxidos o hidróxidos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Usualmente, será suficiente emplear desde aproximadamente 0,05 a 5, con preferencia desde 0,1 a 2% en peso del catalizador. Antes de añadir el ácido carboxílico como se describe a continuación, es preferible neutralizar el catalizador básico por adición de un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. No obstante, el catalizador se puede neutralizar también con un exceso de ácido carboxílico.

A continuación de la reacción, el producto puede enfriarse y almacenarse para su empleo posterior, o, alternativamente, puede mantenerse en estado de fusión y utilizarse inmediatamente para la reacción con un ácido en el



mismo recipiente de reacción. La adición del ácido y su reacción con el precursor de espuma de poli(sulfuro aromático) (P.E.) requerirán generalmente desde aproximadamente 1 minuto a 4 horas, preferiblemente desde aproximadamente 5 minutos a 2 horas.

De nuevo, este producto (P.E.M.) puede enfriarse y almacenarse para su empleo en un momento posterior, o bien puede hacerse reaccionar inmediatamente con el poliisocianato o poliisotiocianato orgánico con el fin de producir un material de estructura alveolar.

La temperatura durante la adición del isocianato se mantendrá por regla general entre aproximadamente 100° y 180°C, preferiblemente entre 110°C y 140°C. Como la reacción se lleva a cabo cuando el material está fundido y generalmente por encima de 110°C, no es preciso emplear los materiales convencionales que se utilizan para acelerar la reacción entre los poliisocianatos y las resinas que contienen hidrógeno activo. No obstante, pueden emplearse estos materiales si se desea. La reacción con el isocianato puede verificarse en el recipiente de reacción original o en otro recipiente adecuado desde el cual pueda retirarse la espuma por extrusión e introducirse en moldes, sobre cintas transportadoras, etc., antes de enfriar.

AGENTES TENSOACTIVOS

Los agentes tensoactivos que se utilizan para es-



5 tabilizar las espumas de material plástico, pueden utilizar
se en las espumas de esta invención. Estos agentes tensoac-
tivos empleados corrientemente se describen en Plastic Foams,
vol. I, C. S. Benning, Interscience Publishers, 1963, en la
página 183 y en las páginas 488-91, así como en Polyurethane
Technology, Bruns, Interscience Publishers, 1969, páginas
50-53.

10 Los más efectivos de los agentes tensoactivos en
la producción de espuma son las organosiliconas, un ejemplo
de las cuales es el producto Dow Corning DC 193, que es un
copolímero silicona-glicol. Otros agentes tensoactivos que
han sido descritos como útiles en la estabilización de espu-
mas incluyen fenol alcoholado con diisobutileno, alcohol-
-sulfonato de sodio, laurilsulfonato de sodio y poli(oxime-
15 tiltridecil-éter). Puede emplearse desde aproximadamente 0,01
a 5% en peso del agente tensoactivo.

20 Las espumas de azufre preparadas de acuerdo con
esta invención se convierten en espuma rápidamente después
de la adición de los poliisocianatos. Esta es una propiedad
sumamente deseable para las operaciones industriales conti-
nuas de producción de espumas, en las cuales se dispone de
medios para separar continuamente el producto de espuma. En
algunos casos, y en particular en operaciones de producción
de espumas por cargas, es deseable que la velocidad de pro-
25 ducción de espuma sea algo más lenta. Pueden lograrse veloci



dades algo más lentas reduciendo la temperatura, pero esto presenta la desventaja de ocasionar un aumento de la viscosidad, con la dificultad consiguiente en la consecución de un mezclado completo de los ingredientes.

5 Otro método, y preferido, para reducir las velocidades de producción de las estructuras de crema y de espuma se consigue por la adición de pequeñas cantidades de P_2S_5 a la mezcla antes de añadir el poliisocianato. La cantidad de P_2S_5 está basada en la cantidad del compuesto aromático carbocíclico o heterocíclico utilizado en la producción del aducto con azufre. Para retardar la reacción se emplea tanto como 15%, con preferencia aproximadamente 5 a 10% en peso de P_2S_5 .

15 Los ejemplos que siguen ilustran la práctica de esta invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Preparación del producto de reacción azufre-fenol

la. Se introdujeron 2915 g de azufre y 1350 g de fenol más 55 g de NaOH al 50% en 150 ml de agua, en un recipiente de reacción equipado con una unidad de calentamiento y agitador, y calentado con agitación a una temperatura de 110°C. Se desprendió sulfuro de hidrógeno. La temperatura se mantuvo dentro del intervalo de 108 a 112°C durante un período de 22 horas. El fenol que no había reaccionado, y el agua, se eliminaron por destilación a temperatura inferior a 150°C



a presión reducida. Se dejó que se enfriase el producto, obteniéndose 3747 g de un material sólido de color canela.

5 lb. Una mezcla de 470 kg de fenol, 19 kg de hidróxido de sodio al 50% y 1000 kg de azufre, se calentó a 135°C con agitación (la agitación se inició tan pronto como el material fue susceptible de agitación). Se continuó la agitación a 135-140°C durante dos horas. Se elevó luego la temperatura a 160°C (por destilación de algo de agua al mismo tiempo). Se continuó la agitación a 160-165°C durante 10 6 horas. Se enfrió después a 140°C y se neutralizó con 9 kg de ácido fosfórico al 86%. Se eliminaron agua y fenol residual a vacío a temperatura inferior a 170°C. La pequeña cantidad de sal insoluble se separó por filtración. Se obtuvieron 1300 kg de aducto.

15 Ejemplo 2 - Reducción del ácido ditiopropiónico con el producto de la reacción fenol-azufre

128 g del producto del Ejemplo 1 a y 200 g de azufre se fundieron en un recipiente provisto de agitador, y se añadieron al material fundido a 140°C 28 g de ácido ditiopropiónico. Se dejó en agitación la mezcla durante un período de 180 minutos.

20 Ejemplo 3 - Reacción del diisocianato de tolueno con aducto fenol-azufre modificado

25 43 g del producto del Ejemplo 2 se calentaron con agitación a una temperatura de aproximadamente 110°C. Se añ



dieron 0,6 g del Agente Tensoactivo Dow Corning DC 193. Se añadieron después a la mezcla 6,5 g de 2,4-tolilendiisocianato. Después de ser mezclado rápidamente de modo satisfactorio, se expandió para formar una estructura alveolar. Este material se dejó enfriar a la temperatura ambiente y dió como resultado la formación de un material alveolar resistente y rígido que exhibió una resistencia satisfactoria a la penetración de la humedad. La densidad era aproximadamente de 56 kilogramos por metro cúbico.

10 Ejemplo 4 - Reacción del ácido ditioldipropiónico con el producto de la reacción fenol-azufre

A 500 g del producto del Ejemplo 1b se añadieron, a 140°C, 30 g de ácido ditioldipropiónico. La mezcla se agitó durante 90 minutos a 140-150°C.

15 Ejemplo 5 - Reacción del diisocianato de toluileno con un aducto fenol-azufre modificado

20 100 g del producto del Ejemplo 4 se calentaron a 120°-125°C. Se añadieron, con agitación, 0,8 g del agente tensoactivo Dow Corning DC 193. Se añadieron después 9,1 g de 2,4-tolileno-diisocianato. La mezcla se homogeneizó perfectamente y se dejó que se transformase en espuma. Se obtuvo una espuma rígida de densidad 128 kilogramos por metro cúbico.

25 Ejemplo 6 - Reacción del aducto fenol-azufre con azufre, P₂S₅ y talco

29 JUL 1975

6a. 4980 g de azufre y 2505 g del producto del Ejemplo 1b se calentaron a 160-165°C, con agitación. Se añadieron después 43,4 g de pentasulfuro de fósforo, y se hizo reaccionar durante 90 minutos.

5 6b. Se añadieron 340 g de ácido ditiopropiónico, y se hizo reaccionar a 160-165°C durante 80 minutos. Se agregaron 394 g de talco (Mistron Vapor A), y se mezcló bien.

10 Ejemplo 7 - Reacción de diisocianato de difenilmetano con precursor de espuma modificado y estabilizado que tiene un exceso de azufre.

15 A 2000 g del producto del Ejemplo 6 a 140°C, se añadieron 12 g de DC 193 y 200 g de diisocianato de difenilmetano (Mobay Chemical, Mondur MR). Se agitó bien la mezcla y se vertió en un molde. Se obtuvo una espuma rígida y fina, de alvéolos pequeños. Su densidad era de 134,5 kilogramos/m³.

Ejemplo 8 - Adición de azufre y P₂S₅ al precursor de espuma

20 3000 g del producto del Ejemplo 1b, y 6000 g de azufre, junto con 81 g de pentasulfuro de fósforo, se hicieron reaccionar a 160-165°C, con agitación, durante 2 horas. El desprendimiento de sulfuro de hidrógeno cesó al cabo de aproximadamente una hora de reacción.

25 Ejemplo 9 - Utilización de ácido acrílico como agente modificador



5 A 6000 g del producto del Ejemplo 8 a 150°C se añadieron 240 g de ácido acrílico, con agitación. El ácido acrílico se introdujo por medio de una jeringuilla hasta el fondo de la mezcla. La mezcla se agitó a 140-150°C durante 100 minutos. Después de ello, se enfrió a 125-130°C.

10 Se añadieron 58 g de DC 193 y 453 g de diisocianato de difenilmetano. Después que se hubo agitado bien la mezcla, se vertió en un molde y se calentó en una estufa a 130-135°C durante 20 minutos. Se obtuvo una espuma rígida. Su densidad era de 160,2 kilogramos/m³.

Ejemplo 10 - Preparación del producto de la reacción azufre-anilina

15 1000 g de anilina y 4000 g de azufre se calentaron a 180°C con agitación. La mezcla se agitó a 180-240°C durante 20 horas. Se desprendió un total de 200 litros de sulfuro de hidrógeno. La destilación a vacío (1 mm) a temperatura inferior a 150°C eliminó 41 g de anilina sin reaccionar. Las colas, 4655 g de un material de color oscuro (cuando estaba todavía caliente) se obtuvieron como producto.

20 Ejemplo 11 - Reacción de P₂S₅ con el producto de la reacción anilina-azufre

25 200 g del producto del Ejemplo 10 se calentaron con agitación a 145°C. Se añadieron 10 g de pentasulfuro de fósforo, y se hicieron reaccionar a 140-145°C durante 150 minutos. Se desprendió sulfuro de hidrógeno.

29 JUL 1973

Ejemplo 12 - Reacción del ácido ditiopropiónico con el producto de la reacción anilina-azufre

200 g del producto del Ejemplo 11 se calentaron a 165°C con agitación. Se añadieron 12 g de ácido ditiopropiónico. La mezcla se agitó a 160-170°C durante 60 minutos. Se añadieron luego 15,6 g de talco, y se mezcló bien. La temperatura era de 163°C.

Ejemplo 13 - Reacción del diisocianato de difenilmetano con el producto de la reacción anilina-azufre modificado

50 g del producto obtenido a 163°C del Ejemplo 12 se vertieron en un vaso de precipitados de 250 ml. Se añadieron 0,3 g de DC 193 y 3,5 g de diisocianato de difenilmetano. La mezcla se agitó bien. Se convirtió en una espuma hasta alcanzar aproximadamente un volumen de 165 ml.

Ejemplo 14 - Empleo de ácido mercaptopropiónico como agente modificador

14a. 1000 g del producto del Ejemplo 1b y 2000 g de azufre se calentaron a 150-200°C durante cuatro horas (la mayor parte del tiempo a 150°C), con agitación.

14b. A 391 g de 14a, a 130-140°C, se añadieron por porciones y con agitación, 32 g de ácido mercaptopropiónico. Durante la reacción del ácido con la mezcla que contenía azufre se desprendió un gas. Se agitó la mezcla a 140-180°C (la mayor parte del tiempo a 140-150°C) durante

18.6.73



2 horas.

14c. 85 g de 14b, a 150°C, se vertieron en un vaso de precipitados de 300 ml. Se añadieron luego 7,0 g de diisocianato de difenilmetano. Se agitó la mezcla. Inmediatamente se formó una espuma. Se obtuvo una espuma de baja densidad.

Ejemplo 15 - Empleo de diisocianato de hexametileno como agente formador de espuma

15a. 359 g del producto del Ejemplo la se calentaron con 9 g de ácido acrílico a aproximadamente 145°C durante 40 minutos. Se enfrió después a la temperatura ambiente.

15b. 54,5 g del producto de 15a se calentaron de nuevo a 135°C. Se añadieron después 0,2 g de DC 193 y 4,3 g de diisocianato de hexametileno. La mezcla se agitó inmediatamente. Resultó una espuma uniforme.

Ejemplo 16 - Empleo de ácido diglicólico como agente modificador

16a. 50 g del producto del Ejemplo 1b, 100 g de azufre y 4 g de ácido diglicólico se calentaron a 150-165°C durante aproximadamente 2 horas.

16b. 50 g del producto de 16a anterior y 5 g de talco se mezclaron bien a 140°C. Se añadieron después 0,35 g de DC 193 y 2,5 g de diisocianato de difenilmetano. Después que se hubieron mezclado bien los ingredientes, se pro



dujeron 225 ml de una espuma satisfactoria.

Ejemplo 17 - Empleo de ácido cloroacético como agente modificador

5 17a. 100 g del producto del Ejemplo 1b, 200 g de azufre, y 30 g de talco, se agitaron a 160-165°C durante aproximadamente 2 horas.

10 17b. 50 g de 17a se vertieron en un recipiente. Se añadieron 0,35 g de agente tensoactivo de silicona Dow Corning DC 193. Cuando la mezcla alcanzó una temperatura de 140°C, se añadieron 1,4 g de ácido cloroacético y se mezcló bien. Se añadieron 2,5 g de diisocianato de difenilmetano previamente calentado. El contenido del recipiente se mezcló de nuevo cuidadosamente. Se obtuvieron inicialmente 290 ml de espuma, pero ésta sufrió una contracción hasta quedar un volumen final de 260 ml.

Ejemplo 18 - Preparación de espumas para ensayos físicos

20 Se prepararon espumas por los procedimientos generales descritos arriba empleando un aducto de fenol-azufre, ácido tiodipropiónico, diisocianato de difenilmetano, etc. Estos procedimientos se describen en los Ejemplos 1b, 6a, 6b, y 7. Las cantidades de reactivos utilizadas, y las referencias a los procedimientos empleados se indican en la tabla siguiente:

POOR
QUALITY



TABLE I

Cantidades de Reactivos y Productos, Partes en Peso		18-a	18-b	18-c	18-d	18-e	18-f	18-g
Procedimiento	Reactivos							
1b	Fenol	1368			470			
	Azufre	2910			1000			
	NaOH (50%)	54,6			19			
	Producto A	3805		1300				
6a	Producto A utilizado	1542		1000	1225	1162	1176	
	P.S.	62		40	28	19	29,4	
	Azufre	3150		4000	2577	3390	2360	
	Acido tioldipropiónico			1150				
6b	Producto B							
	Producto B utilizado	2000		4900	ALL	ALL	ALL	
	Acido tioldipropiónico	90	113	50	153	160	110	
	Talco	209	23	490	382	357	370	
7	Producto C							
	Producto C utilizado	1700	1700	3010	2150	1990	2172	1658
	Agente tensoactivo (1)	12	12	13	13,5	13,9	12,5	11,7
	Disocianato (2)	149,4	149,4	144	140	132	132,4	99,6

(1) Agente tensoactivo de silicona Dow Corning DC 193

(2) Disocianato de difenilmetano

TABLA I

<u>Procedimiento</u>	<u>Reactivos</u>	<u>Cantidades de Reactivos y</u>		
		<u>18-a</u>	<u>18-b</u>	<u>18</u>
1b	Fenol	1368		
	Azufre	2910		
	NaOH (50%)	54,6		
	Producto A	3805		
		↓		
	Producto A utilizado	1542		10
6a	P ₂ S ₅	62		
	Azufre	3150		40
	Acido tiodipropiónico	--		11
	Producto B			
		↓	↓	
	Producto B utilizado	2000	200	45
6b	Acido tiodipropiónico	90	103	
	Talco	209	25	4
	Producto C			
7	Producto C utilizado	1700	1700	30
	Agente tensoactivo (1)	12	12	
	Diisocianato (2)	149,4	105,6	1

(1) Agente tensoactivo de silicona Dow Corning DC 193

(2) Diisocianato de difenilmetano

29 JUL 1975

TABLA I

<u>Reactivos y</u>		<u>Productos, Partes en Peso</u>						
		<u>18-a</u>	<u>18-b</u>	<u>18-c</u>	<u>18-d</u>	<u>18-e</u>	<u>18-f</u>	<u>18-g</u>
		1368			470			
		2910			1000			
		54,6			19			
		3805			1300			
		↓			↓			
do		1542		1000	1225	1162	1176	
		62		40	28	19	29,4	
		3150		4000	2577	3390	2360	
ico		--		1150	--	--	--	
		↓		↓				
do		2000	2000	4900	A11	A11	A11	
ico		90	153	20	153	150	110	
		209	2,5	490	382	357	370	
							↓	↓
do		1700	1700	3010	2150	1990	2172	1658
(1)		12	12	13	13,5	13,9	12,5	11,7
		149,4	15,6	144	140	132	132,4	99,6
a Dow Corning			DC 193					

**POOR
QUALITY**



En la tabla que sigue se dan las características físicas encontradas para las espumas preparadas arriba. Las características determinadas fueron: (1) densidad en kilogramos por metro cúbico, (2) propiedad aislante (factor K) expresada en $\text{cal/h/cm}^2/^\circ\text{C/cm}$, (3) resistencia a la compresión, en kg/cm^2 , para deformación del 10%, y (4) absorción de agua en kilogramos por metro cuadrado. La absorción de agua se midió sumergiendo un floque de la espuma en agua durante un período de 24 horas y determinando, después de retirarlo, el aumento de peso observado.

POOR
QUALITY



1875

2

TABLA II

	18-a	18-b	18-c	18-d	18-e	18-f	18-g
Densidad Kg/m ³	149,0	112,1	395,6	189,0	211,5	275,5	286,7
Resistencia a la compresión, kg/cm	2,53	---	14,1	3,38	5,28	115	9,71
Factor K	0,335	0,310	---	---	---	---	---
Absorción de agua, Kg/m ²	0,098	0,244	---	---	0,342	---	---

TABLA II

	<u>18-a</u>	<u>13-b</u>
Densidad Kg/m ³	149,0	112,1
Resistencia a la compresión, kg/cm ²	2,53	--
Factor K	0,335	0,310
Absorción de agua, Kg/m ²	0,098	0,244



TABLA II

	<u>18-a</u>	<u>13-b</u>	<u>18-c</u>	<u>18-d</u>	<u>18-e</u>	<u>18-f</u>	<u>18-g</u>
i6n,	149,0	112,1	395,6	189,0	211,5	275,5	286,7
	2,53	--	14,1	3,38	5,28	115	9,71
	0,335	0,310	--	--	--	--	--
	0,098	0,244	--	--	0,342	--	--



Los ejemplos que siguen describen la preparación de los ácidos con uniones éster del tipo (5) y la preparación de espumas empleando estos materiales como agentes modificadores.

5 Ejemplo 19 - Preparación del hemi-éster de ácido maleico y trialcohol poliéter

Una mezcla de 196 g de anhídrido maleico y 210 g de un trialcohol que tenía un peso molecular de aproximadamente 300 formado por la condensación de óxido de propileno con trimetilolpropano (Wyandotte TP-340), se calentó con
10 agitación a 150°C. El efecto exotérmico elevó la temperatura hasta un valor máximo de 160°C. Se enfrió rápidamente (en un tiempo de 20 minutos) a 90°C, y se calentó de nuevo gradualmente a 130°C. Se continuó la agitación a 125-130°C
15 durante una hora. El producto se enfrió a la temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido viscoso.

Ejemplo 20 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico y tri- alcohol poliéter

20 2763 g del producto del Ejemplo 1b y 58 g de P_2S_5 se hicieron reaccionar, con agitación, a 140-145°C durante 90 minutos, y se enfriaron después a la temperatura ambiente.

Se calentó de nuevo la mezcla a 145°C y se añadieron 5730 g de azufre fundido. El contenido del recipiente se agitó a 140-155°C durante 3 horas.

25 A 1017 g de la mezcla anterior, a 145°C, se añadie



ron 8,6 g de agente tensoactivo DC-193 (Dow Corning) y 103 g del hemi-éster del Ejemplo 19. La mezcla se agitó durante 2 minutos y se volvió muy viscosa. Se agregaron 358 g de azufre fundido a 140°C y se mezcló bien. Se agregaron inmediatamente 98 g de diisocianato de difenilmetano a 80°C. Se mezcló bien por agitación, y se vertió en un molde. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la espuma rígida de poros uniformes tenía una densidad de 192 kilogramos/m³.

5
10 Ejemplo 21 - Preparación del hemi-éster de ácido maleico-
-metanol

700 g de anhídrido maleico y 1300 g de metanol se calentaron a reflujo (73°C) con agitación durante 4 horas. El exceso de metanol se expulsó por destilación a vacío. Se obtuvieron 860 g de un producto líquido incoloro. El espectro infrarrojo demostró que la reacción del anhídrido maleico había sido completa.

15
20 Ejemplo 22 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-metanol
como agente modificador

Una mezcla de 1620 g del producto de 1b y 3252 g de azufre fundido se calentó a 140-150°C durante 4 horas.

A 2000 g de la mezcla anterior a 147°C, con agitación, se añadió una mezcla (previamente calentada a 130°C) de 98 g del producto del Ejemplo 19 y 49 g del producto del Ejemplo 21, junto con 19,2 g del agente tensoactivo de silicón DC 193. Se continuó la agitación durante 3 minutos más.



Se añadieron después 148 g de diisocianato de difenilmetano. La mezcla se agitó bien, se vertió en un molde y se calentó en una estufa a 120-130°C durante 5 minutos. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se obtuvo una espuma ligera de poros finos, que tenía una densidad de aproximadamente 144 kg/m³.

Ejemplo 23 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-trialcohol poliéter y ácido ditiodipropiónico como agentes modificadores

10 a. 2000 g del producto del Ejemplo 1b, 4000 g de azufre fundido y 44 g de P₂S₅ se agitaron a 160-165°C durante 3 horas.

b. A 2000 g de la mezcla anterior, a 165°C, se añadieron 60 g de ácido ditiodipropiónico. Se calentó la mezcla con agitación a 160-165°C durante 1 hora, y se enfrió luego a 140°C. Se añadieron 20 g de talco y 12,5 g de agente tensoactivo de silicona DC-193. Mientras que se continuaba agitando, se añadieron 68 g del producto del Ejemplo 19 (previamente calentado a 135°C). Se continuó la agitación durante 4 minutos. Se añadieron después 203 g de diisocianato de difenilmetano a 140°C, se mezcló bien y se vertió en un molde. La espuma obtenida tenía una densidad de 208 kg/m³.

20 Ejemplo 24 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-trialcohol poliéter y ácido ditiodipropiónico como agentes modificadores

25



800 g del producto del Ejemplo 1b, 1600 g de azu
fre fundido y 14,4 g de P_2S_5 se agitaron a 165-169°C duran
te 2 horas. Se añadieron después 72 g de ácido ditiodipro
piónico. Se continuó la agitación a 160-165°C durante 1 ho
5 ra. Se enfrió la mezcla a 140°C. Se añadieron 127 g del pro
ducto del Ejemplo 19 (previamente calentado a 125°C). Se
continuó la agitación a 140-145°C durante 10 minutos. Se
añadieron 15 g del agente tensoactivo de silicona DC-193.
Se agitó la mezcla durante 5 minutos más. Se añadieron lue
10 go 18 g de talco y se mezclaron bien, seguido por la adi
ción de 242 g de diisocianato de difenilmetano a 135°C. Des
pués de mezclar cuidadosamente, se vertió el producto en
un molde y se dejó que se formase la espuma. Se calentó la
parte superior de la espuma con una lámpara de rayos infra
15 rojos por espacio de aproximadamente 10 minutos durante la
subida de la espuma. La densidad de la espuma fue de 144
kg/m³.

Ejemplo 25 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-tri-
alcohol poliéter y ácido ditiodipropiónico como
20 agentes modificadores

a. 3184 g del producto del Ejemplo 1b, 6368 g de
azufre fundido y 64 g de P_2S_5 se agitaron a 160-165°C duran
te una hora y media.

b. A 4272 g de la mezcla anterior a 170°C, con
25 agitación, se añadieron 126 g de ácido ditiodipropiónico.



Se continuó la agitación a 160-165°C durante 1 hora. Se en-
frió luego la mezcla a 142°C y se añadieron 227 g del pro-
ducto del Ejemplo 19 (previamente calentado a 125°C). Se
agitó el contenido del recipiente a 141-145°C durante 10
5 minutos. Se añadieron 32 g de agente tensoactivo de silico-
na DC-193 y 100 g de talco. Después que la mezcla se agitó
durante 2 minutos adicionales, se añadieron 425 g de diiso-
cianato de difenilmetano. Se agitó bien el contenido del re-
10 cipiente y se vertió sobre un molde. La parte superior de
la espuma se calentó por espacio de 10 minutos con una lám-
para de rayos infrarrojos durante la subida de la espuma.
Se obtuvo una espuma uniforme, de densidad 128 kg/m³.

Ejemplo 26 - Empleo del hemi-éster de ácido maleico-tri-
alcohol poliéster y ácido ditiopropiónico co-
15 mo agentes modificadores con incorporación de
azufre adicional

A 4500 g de un producto preparado de una manera
similar a la del Ejemplo 25 a se añadieron 1500 g de azufre.
Se calentó la mezcla a 160°C y se mantuvo a 160-165°C, con
20 agitación, durante una hora y media. Se enfrió a 140°C. Se
añadieron 80 g de agente tensoactivo de silicona DC-193,
seguidos por 655 g del producto del Ejemplo 19 (previamente
calentado a 100°C). Se continuó la agitación a 140°C duran-
te 5 minutos más. Se agregaron 545 g de diisocianato de di-
25 fenilmetano. Se agitó bien la mezcla, se vertió en un molde



y se calentó en una estufa a 132,2-137,8°C durante 20 minutos. La espuma tenía una densidad de 176 kg/m³ aproximadamente.

5 Ejemplo 27 - Preparación de hemi-éster de ácido alquenil-succínico-trietilenglicol

138 g de anhídrido alquenilsuccínico (0,4 moles) preparado a partir de anhídrido maleico y alfa-olefinas C₁₅-C₂₀ isomerizadas, y 30 g de trietilenglicol (0,2 moles) se calentaron con agitación a 115°C. Se continuó la agitación a 115-120°C durante 2 horas. Se obtuvo un producto viscoso después de enfriar a la temperatura ambiente.

10 Ejemplo 28 - Empleo del éster de ácido alquenilsuccínico-trietilenglicol como agente modificador

15 a. 300 g de azufre, 150 del producto del Ejemplo 1b, y 3,1 g de P₂S₅ se agitaron a 160-164°C durante una hora y media.

b. A 200 g del producto de a, a 145°C, se añadieron 44,7 g del producto del Ejemplo 27. Se continuó la agitación a 140-150°C durante una hora y media.

20 c. A 100 g del producto de b, a 142°C, se añadieron 2,6 g de agente tensoactivo de silicona DC-193. Se agitó bien la mezcla. Se añadieron después 11,3 g de diisocianato de difenilmetano a la mezcla, se agitó bien, y se introdujo la mezcla en una estufa a 140°C durante 10 minutos.

25 Se obtuvieron aproximadamente 200 ml de espuma.



Ejemplo 29 - Empleo de una combinación de hemi-éster de ácido maleico-polialcohol poliéster y ácido ditiodipropiónico como modificadores.

5 Una mezcla de 4000 g de azufre y 2000 g de un aducto de fenol-azufre preparado como en el Ejemplo 1, se calentó a 165°C. Se añadió una porción de 44 g de P₂S₅, y la mezcla resultante se agitó a 160-165°C durante aproximadamente 3 horas.

10 A 2000 g de la mezcla arriba indicada se añadieron 60 g de ácido ditiodipropiónico. Después de calentar a 165°C durante una hora, se enfrió la mezcla a 140°C y se añadieron 20 g de talco (Mistron Vapor A). Se agregaron después 12,5 g de un agente tensoactivo de silicona (DC-193) y 68 g de un hemi-éster de anhídrido maleico-polialcohol-
15 -poliéster (como el preparado en el Ejemplo 19). Por último, a la mezcla bien agitada de los ingredientes anteriores se añadieron 203 g de diisocianato de difenilmetano y, después de agitar rápidamente durante un breve período de tiempo, se vertió la mezcla en un molde y se dejó que se formase la
20 espuma in situ.

En la tabla que sigue se presentan los datos físicos encontrados para los compuestos en los que se empleó el modificador ácido parcialmente esterificado. Además de los datos indicados en la Tabla II, se determinó la resistencia
25 a la flexión por el método ASTM C-203.



**POOR
QUALITY**

TABLA III
Propiedades de
la Fla Espuma

	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 22</u>	<u>Ejemplo 23</u>	<u>Ejemplo 25</u>
Densidad, Kg/m ³	170,0	144,1	206,6	124,9
Factor K (ASTM D 2326)	"	-	-	0,335
Absorción de agua, % en vol. (ASTM D 2127)	-	-	-	3,4
Resistencia a la compresión, Kg/cm ² , para 10% de deformación (ASTM D 1621)	3,38	3,02	5,62	1,20
Resistencia a la flexión, Kg/cm ² (ASTM C 203)	-	-	-	0,84

TABLA III

	<u>Propiedades de</u>	<u>la Hoja Espum</u>
	<u>Ejemplo 20</u>	<u>E. Ejempl</u>
Densidad, Kg/m ³	170,0	144,
Factor K (ASTM D 2326)	"	-
Absorción de agua, % en vol. (ASTM D 2127)	-	-
Resistencia a la compresión, Kg/cm ² , para 10% de defor- mación (ASTM D 1621)	3,38	3,0
Resistencia a la flexión, Kg/cm ² (ASTM C 203)	-	-



TABLA III

Propiedades de la Hoja Espuma

<u>Ejemplo 20</u>	<u>E. Ejemplo 22</u>	<u>Ejemplo 23</u>	<u>Ejemplo 25</u>
170,0	144,1	206,6	124,9
-	-	-	0,335
-	-	-	3,4
3,38	3,02	5,62	1,20
-	-	-	0,84



Las espumas preparadas de acuerdo con los procedimientos descritos en esta memoria, tienen usualmente más de un 35%, con frecuencia más de un 50%, de estructura de alvéolos cerrados. Esto es una característica deseable en aplicaciones de aislamiento, o en aplicaciones en las que la espuma esté en contacto con agua. Los alvéolos cerrados confieren el aislamiento óptimo y no absorben agua.

En los ensayos de corrosión, el acero en contacto con las espumas de esta invención, aire y agua, tenía una velocidad de corrosión más bien nominal comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 51 a 552 micras/año; en las mismas condiciones, las espumas de poliuretano exhibieron velocidades de corrosión comprendidas entre 25,4 y 229 micras/año.

Los materiales alveolares de esta invención, como se ha observado previamente, pueden utilizarse para una diversidad de fines en los que se desea un material de construcción de bajo coste que posea propiedades aislantes satisfactorias. Por ejemplo, el material puede colarse o extruirse en láminas, y cubrirse sus superficies externas con un material apropiado tal como papel, tablero de fibra prensada, y madera contrachapada, para fabricar estructuras interlaminares y paneles, etc. Adicionalmente, el material se puede emplear para proporcionar aislamiento en aplicaciones típicas en las que es deseable un alto grado de aislamiento,



tales como refrigeradores, neveras para camping, cámaras frigoríficas, etc. Como se ha indicado previamente, es particularmente adaptable para muchos de estos usos para construcción debido a su escasa inflamabilidad y, de hecho, a sus características de auto-extinción de la llama. Una ventaja adicional radica en sus características de escasa absorción de agua, las cuales son particularmente deseables para aquellos materiales que se utilicen en gran parte para aislamiento o flotación.

10 Otra aplicación particularmente valiosa de las espumas está relacionada con el hecho de que éstas proporcionan capas aislantes en la construcción de pavimentos. Así, una capa de la espuma aislante situada bajo el pavimento en áreas de terreno permanentemente congelado de, por ejemplo, Alaska y Canadá, evitará la descongelación del terreno congelado a través de la capa del pavimento, situación que, según se ha demostrado, causa hundimientos y pandeos. En el mismo sentido, otra aplicación ventajosa se refiere al aislamiento de oleoductos en regiones de terreno permanentemente congelado para impedir la descongelación similar del terreno congelado situado bajo la tubería. El aislamiento permite también que la temperatura del material que se bombea a través del oleoducto, tal como petróleo, permanezca en un nivel superior, haciendo así más fácil el bombeo y dando como resultado requerimientos reducidos de

15
20
25



energía para dicho bombeo.

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de composiciones que incorporan, o bien un polisulfuro orgánico, o una combinación de un polisulfuro y un polialcohol lineal (en el prepolialcohol-poliisocianato) con objeto de aumentar la flexibilidad y como consecuencia la resistencia al choque de la espuma. Estas características son, como se ha observado previamente, particularmente deseables en aquellas aplicaciones arriba indicadas, tales como capas bituminosas bajo pavimentos y aislamiento de oleoductos, en las cuales, por razones de choques físicos o de expansión debida a las variaciones de temperatura, se originan tensiones sobre las espumas.

Ejemplo 30 - Espuma semirrígida a partir de azufre y aducto de fenol-azufre y polisulfuro de polioxiálcoholeno de peso molecular bajo

A 533 g de aducto fenol-azufre calentado a 130°C se añadieron, con agitación, 203 g de un polisulfuro líquido (Thiokol LP-3, un polisulfuro líquido comercialmente disponible que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1000 y un contenido medio en mercaptanos de aproximadamente 6,6%). Se produjo algo de espuma, pero ésta desapareció rápidamente por contracción. La temperatura descendió a aproximadamente 110°C. Se añadieron a la mezcla 1487 g de azufre fundido a una temperatura de aproximadamente 130°C. Se ca-



5 lentó la mezcla con agitación a aproximadamente 150°C y se
agitó a 148-152°C durante 40 minutos más. Se añadieron 109
g de ácido acrílico al fondo de la mezcla con una jeringa.
La temperatura de la mezcla descendió a 142°C, y se agitó
10 a 142-154°C durante 45 minutos. A 2264 g del material se
añadieron 15,5 g de agente tensoactivo de silicona. Se agre-
garon a la mezcla 400 g de una mezcla previa de poliisocia-
nato preparada por mezclado de 479 g de diisocianato de di-
fenilmetano, 255 g del trialcohol-poliéster descrito en el
Ejemplo 19, y 15 g de metil-dietanolamina. Se agitó la mez-
cla y se formó con gran rapidez la espuma, dando un mate-
rial alveolar pardusco.

15 Ejemplo 31 - Espuma semirrígida a partir de azufre, aducto
de fenol-azufre, y polisulfuro de polioxial-
cohileno de peso molecular intermedio

20 a. 1500 g de azufre y 582 g de un aducto de fe-
nol-azufre preparado como en el Ejemplo 1 se calentaron a
150°C y se añadieron 58 g de un polisulfuro líquido (Thiokol
LP-32, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente
4000 y un contenido de mercaptanos de 1,75%), calentándose
durante aproximadamente media hora a 145-150°C. Se añadieron
gota a gota 120 g de ácido acrílico a la mezcla y se hizo
reaccionar ésta durante una hora a 140-146°C. La mezcla se
enfrió a 135°C.

25 b. Se mezclaron 60 g de metil-dietanolamina con



1020 g de Pluracol TP-2450 (polímero de óxido de propileno-trimetilolpropano, que tiene un peso molecular de aproximadamente 2640). Se añadieron a esta mezcla 1918 g de diisocianato de difenilmetano.

5 c. Una porción de 1000 g del producto de a. se introdujo en un recipiente y se mezcló rápidamente con 6,6 g de agente tensoactivo de silicona y 200,3 g del producto de b. Se formó una espuma satisfactoria y resistente que poseía flexibilidad.

10 Ejemplo 32 - Espuma semi-rígida a partir de azufre, aducto de fenol-azufre, y polisulfuro de polialcoholeno de peso molecular bajo

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 31, excepto que se empleó Thiokol LP-3 (polisulfuro que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000) en sustitución de LP-32. Se formó de nuevo una espuma flexible y resistente.

15 Ejemplo 33 - Espuma semi-rígida a partir de azufre, aducto de fenol-azufre, y polímero de polioxialcoholeno

20 a. 1000 g de un precursor de espuma de fenol-azufre, como el preparado en el Ejemplo 1b, se mezclaron con 2996 g de azufre fundido y se calentaron a 160°C. Se añadieron a la mezcla 15 g de P₂S₅ y se agitó la mezcla a 160-165°C durante una hora y media, manteniéndose luego a 135°C durante una noche.

25 b. Se calentaron 1000 g del producto a. con 500 g



29

5 de azufre a aproximadamente 150°C, con agitación. Se añadieron a la mezcla 152,3 g de Rocure-7 (un polisulfuro de polioxialcoholeno producido por Fikes Chemical Company). La temperatura descendió a 142°C. Se calentó la mezcla a 153°C, y se inyectaron 82 g de ácido acrílico con una jeringa en el fondo de la mezcla. Se continuó la agitación a 144-147°C durante dos horas, y la mezcla se volvió homogénea.

10 c. A 1574 g del producto de b. se añadieron 18,8 g de agente tensoactivo de silicona DC 195. Se añadieron a esta mezcla 294 g de un prepolímero de poliisocianato preparado como en el Ejemplo 31 b. Se agitó la mezcla, se vertió en un molde y se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Se produjo una espuma semi-rígida con estructura de alvéolos muy finos.

15 Ejemplo 34 - Reacción de un ácido alfa-olefin-sulfónico con el producto de la reacción fenol-azufre

20 Una parte de aducto fenol-azufre tal como el preparado en el Ejemplo 1 a, se mezcló con dos partes de azufre, y 516 g de la mezcla se calentaron a 171°C con agitación. Se añadieron a la mezcla 110 g de un ácido sulfónico alfa-olefínico C₁₅-C₁₈. (El ácido sulfónico comprendía una mezcla de ácidos alqueno-sulfónicos y sulfonas producidos por la sulfonación en estado de película de una fracción de olefinas con SO₃.) La temperatura de la mezcla descendió a 25 125°C. Se calentó con agitación a 145°C, y se continuó el



calentamiento con agitación a 140^o-145^oC durante una hora, produciéndose un material pardo, viscoso.

Ejemplo 35 - Reacción del diisocianato de difenilmetano con aducto de fenol-azufre modificado con ácido sulfónico

5 A una porción de 200 g del producto del Ejemplo 34 a una temperatura de 130^oC, se añadieron con agitación 0,8 g de agente tensoactivo de silicona. Se añadieron a la mezcla 15,0 g de diisocianato de difenilmetano. El material
10 se convirtió en una espuma que ocupaba un volumen de 400 a 500 cm³ y, una vez enfriado, produjo una espuma rígida de color oscuro.

Ejemplo 36 - Espuma a partir de producto de la reacción fenol-azufre modificado con ácido cítrico

15 Una porción de 2600 g de azufre y una porción de 1300 g de aducto fenol-azufre preparado como en el Ejemplo 1.a, se introdujeron en una olla de acero inoxidable de 4 litros. Se agitó la mezcla y se calentó a 160-165^oC, mante
niéndose a 160-165^oC durante cuatro horas. Se introdujeron
20 300 g de la mezcla en un matraz y se calentaron a 150-155^oC con agitación, añadiéndose 12,0 g de ácido cítrico (calidad de Reactivo de Bakers). La mezcla se calentó durante 45
minutos a una temperatura de 148-154^oC y se mantuvo a dicha
25 temperatura durante 24 minutos. Se vertieron 100 g del producto en un vaso de papel caliente. Se agitaron en el mate-



rial 0,5 g. de agente tensoactivo de silicona DC-193 a 130°C, y se añadieron 6,0 g de polifenilisocianato de polimetileno (PAPI 18, de Upjohn) a una temperatura de 125°C. La mezcla se convirtió en una espuma, dando un material alveolar denso que, una vez enfriado a la temperatura ambiente, tenía una densidad de 657 kg/m³.

Ejemplo 37 - Espuma a partir de producto de la reacción fenol-azufre modificado con oligómero de ácido graso

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 36, combinando 600 g del producto de la reacción fenol-azufre con azufre adicional, con 100 g de ácido graso oligomerizado (Hystreno 5460, Humko Products Division of Kraftco Corporation, un material que estaba constituido por 80% de trimero y 20% de dímero de un ácido graso monoinsaturado de 18 carbonos). 100 g del producto modificado se hicieron reaccionar con 6,9 g de polifenilisocianato de polimetileno (PAPI 18, de Upjohn). El producto, una vez enfriado, era una espuma de alvéolos finos que tenía una densidad de 336 kg/m³.

Además de los aditivos previamente descritos, en ciertas aplicaciones puede ser ventajoso añadir a las composiciones de espuma otros materiales, típicamente aquéllos que se han empleado como cargas en espumas de material plástico. Materiales de este tipo se describen en Plastic Foams, Vol. I, Calvin James Banning, Wiley-Interscience, 1969. Ejem



plos de tales cargas incluyen materiales derivados de la madera tales como harina de madera, resinas, y fibras sintéticas tales como nylon, acrílicos y poliésteres, sales y óxidos inorgánicos tales como óxidos de metales pesados para modificar las propiedades eléctricas, sílice y diversos silicatos, etc. Otro grupo de materiales que se pueden utilizar para modificar las propiedades físicas de las espumas son las escamas y fibras inorgánicas representadas por fibra de vidrio, cargas de mica y asbesto, etc.

Si bien el carácter de esta invención se ha descrito en detalle con numerosos ejemplos, esto se ha hecho a modo de ilustración únicamente y sin limitación de la invención. Será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse modificaciones y variaciones de los ejemplos ilustrativos en la práctica de la invención dentro del alcance de las reivindicaciones que siguen.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 15 de Mayo de 1.972, bajo el N° 253.144 y el 26 de Marzo de 1973, bajo el N° 344.694, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan 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:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar un concentrado adecuado para uso en la formación de una espuma a base de azufre por reacción de un poliisocianato con los grupos ácidos del concentrado, que comprende las etapas de (a) hacer reaccionar un mol de un compuesto carbocíclico o heterocíclico aromático sustituido por al menos un grupo funcional de la clase -OH ó -NHR, en el cual R es H o alcoholo inferior, con al menos 2 moles de azufre fundido para formar un polisulfuro aromático, y (b) hacer reaccionar el polisulfuro con un ácido orgánico para obtener un aducto polisulfuro-ácido orgánico que tiene grupos ácidos que no han reaccionado.

15

20

2ª.- Un procedimiento para preparar un concentrado adecuado para uso en la formación de una espuma a base de azufre.

25

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

21-7-75

- 63 -

29 JUL



Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 JUL. 1975

P.A.

Fernando de Elzaburu
Per Poder.

21-7-75
VGD.