

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30730

440116

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS
CELULARES DE POLIISOCIANURATO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en 6700 Ludwigshafen, Republica Federal
Alemana.

Int. Cl.²: e08G

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de plásticos celulares de poliisocianurato autoapagantes, conteniendo grupos uretano a partir de poliisocianatos y un poliésterol, obtenido a partir de un ácido dicarboxílico, alifático, un diol alifático y un diol aromático sustituido por halógeno.

Es conocido obtener plásticos celulares de poliuretano por reacción de un poliisocianato orgánico con un poliol, por ejemplo, un poliésterol y/o poliéterol. El campo de aplicación de tales plásticos celulares está limitado por su inflamabilidad. Por lo tanto, se intentó contrarrestar esta diferencia por adición de sustancias de relleno, tales como óxido de antimonio, compuestos clorados, tales como el aducto Diels-Alder a partir de hexahalógeno-ciclopentadieno y anhídrido de ácido maléico, cloruro de polivinilo o de compuestos de fósforo halogenados, tales como el tris-2-cloroetil-fosfato, el tris-(dicloropropil)-fosfato o el tris-(2,3-dibromofenil)-fosfato.

5 Sin embargo, este problema se resuelve tan sólo parcialmente, puesto que la ininflamabilidad lograda no es permanente, ya que el aditivo, se reduce con el tiempo por evaporación o digestión, o bien es incompleta, o las propiedades mecánicas de los plásticos celulares se perjudican considerablemente por la formación de grietas y burbujas.

10 La preparación de plástico celular de poliisocianurato conteniendo grupos uretano tampoco es nueva. Para ello se ciclizan y polimerizan, usualmente, los poliisocianatos en presencia de agentes auxiliares y catalizadores, y los isocianuratos conteniendo grupos isocianato y los polimerizados obtenidos se hacen reaccionar con polioles. En caso dado resulta conveniente efectuar la tri o bien polimerización simultáneamente. Tales plásticos polímeros si bien poseen una elevada resistencia

15 térmica, pero solamente presentan una ininflamabilidad relativamente reducida. Además, los productos son muy quebradizos. La fragilidad se puede reducir aumentando el contenido en polioliol, resulta desventajoso, sin embargo, el que al mismo tiempo se reducen las propiedades antiinflamantes.

20 El cometido de la presente invención consistió en preparar plásticos celulares de poliisocianurato de poca fragilidad, elevada resistencia a la rotura, así como una elevada resistencia térmica e incombustibilidad.

Se ha encontrado que plásticos celulares de poliisocianurato
conteniendo grupos uretano, autoapagantes con estas propieda-
des favorables se pueden obtener por reacción de poliisocianatos
con polioles en presencia de catalizadores, agentes de expan-
5 sión y, en caso dado, sustancias auxiliares y adicionales, ha-
ciendo reaccionar el poliisocianato y el poliol en una propor-
ción cuantitativa tal que por grupo hidroxilo del poliol se
encuentren 1 a 10 grupos NCO en la mezcla de reacción y uti-
lizando como poliol un poliésterol que se prepara por conden-
10 sación de ácidos dicarboxílicos, alifáticos con 4 a 12 átomos
de carbono y una mezcla diólica a partir de dioles alifáticos
en caso dado sustituidos y/o conteniendo grupos éter con 2 a
12 átomos de carbono y dioles aromáticos, sustituidos por ha-
lógeno de fórmula



en la que

A significa un radical fenileno, naftileno o difenileno
sustituido por halógeno.

20 R significa un radical alifático en caso dado sustituido
con 1 a 4 átomos de carbono, que contiene, como mínimo,
un grupo hidroxilo ligado

R' es un átomo de hidrógeno o un radical alifático en caso
dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono.

Sorprendientemente se logra obtener, empleando el poliésterol arriba mencionado en combinación con las proporciones cuantitativas entre poliisocianato y poliésterol, unos plásticos celulares de poliisocianurato que se destacan por presentar una fragilidad muy reducida, una elevada estabilidad térmica, una elevada resistencia a la rotura y excelentes propiedades antiinflamantes. Dichas propiedades favorables no se logran haciendo reaccionar el poliisocianato en las proporciones cuantitativas indicadas con un poliol arbitrario, ya que el poliésterol especial proporciona, por su contenido en ácido dicarboxílico alifático y diol alifático, por un lado, al plástico celular una fragilidad muy reducida, y por su contenido en diol aromático, sustituido por halógeno y conteniendo nitrógeno, por el otro, una excelente resistencia a la combustión.

Para la obtención de los plásticos celulares de poliisocianurato conteniendo grupos uretano, autoapagantes objeto de la invención se prestan, por ejemplo, los isocianatos orgánicos, isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o, preferentemente aromáticos, con, como mínimo, dos grupos funcionales. Sean mencionados, por ejemplo, los poliisocianatos aromáticos, tales como 2,4 y 2,6-toluendiisocianatos, difenilmetano-diisocianatos, trifenilmetano-triisocianatos, bisfenil-diisocianatos, m ó p-fenilen-diisocianato y 1,5-naftilen-diisocianatos. Preferente-

mente, se utilizan los toluilen-diisocianatos crudos y puros y mezclas a partir de 2,2', 2,4' y 4,4'-difenilmetano-diisocianato y polifenil-polimetilen-poliisocianatos. Los poliisocianatos pueden emplearse sólo o como mezclas. Además, sean
5 mencionados como ejemplos los diisocianatos alifáticos, tales como el hexameten y decanodiisocianato, así como diisocianatos cicloalifáticos, tales como el 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y el isoforona-diisocianato.

Los catalizadores para la ciclización y polimerización de isocianatos son conocidos. Como ejemplos sean mencionados: bases fuertes, tales como hidróxidos de amonio cuaternarios, por ejemplo, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio; alcóxidos de metal alcalino, por ejemplo, metilato sódico e isopropilato de potasio; trialquilfosfinas, por ejemplo, trietilfosfina; alquilaminoalquilfenoles, por ejemplo, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol; piridinas 3 y/o 4 sustituidas, por
15 ejemplo, 3 ó 4-metilpiridina; sales organometálicas, por ejemplo, borato tetrakis-(hidroxietil)-sódico; catalizadores Friedel-Crafts, por ejemplo, cloruro de aluminio, cloruro de hierro
20 (III), fluoruro bórico y cloruro de cinc, y sales alcalimetálicas de ácidos orgánicos, débiles y nitrofenolatos, por ejemplo, octoato de potasio, 2-etil-hexoato de potasio, benzoato de potasio, picrato sódico, ftalimida de potasio. Preferentemente,
25 se utilizan las N,N',N''-tris-(dialquilaminolquil)-s-hexahidro-

triacinas fuertemente básicas, por ejemplo, la N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina, la N,N',N''-tris-(dietilaminopropil)-s-hexahidrotriacina y la N,N',N''-tris-(dimetilaminoetil)-s-hexahidrotriacina.

- 5 En muchos casos resulta ventajoso emplear, además de los catalizadores de ciclización y polimerización mencionados, adicionalmente compuestos que catalizan la formación de poliuretano a partir de poliols y poliisocianatos. Se prestan, por ejemplo, las aminas terciarias, tales como el 1,4-diazobicyclo-
10 (2,2,2)-octano y la N,N-dimetilbencilamina, ciertos compuestos de metal orgánicos: tales como el octoato estannoso y el laurato de dibutilestaño y las mezclas a partir de aminas terciarias y compuestos de estaño.

- 15 La cantidad en catalizador apropiada para la obtención de los plásticos celulares de poliuretano objeto de la invención viene determinada por la eficiencia del catalizador. Por lo general, ha demostrado ser conveniente emplear 1 a 15 partes en peso, preferentemente 3,5 a 10 partes en peso de catalizador por cada 100 partes en peso de poliisocianato orgánico.

- 20 A los agentes de expansión que se pueden utilizar en el procedimiento conforme a la invención pertenece el agua que reacciona con grupos isocianato dando dióxido de carbono. La cantidad

en agua que se utiliza asciende, convenientemente, a 0,1 a 2 por ciento, referido al peso en poliisocianato. En caso dado, también se pueden utilizar cantidades mayores, pero esto resulta desventajoso para el caso de que la estabilidad térmica y el aislamiento térmico sea de especial importancia.

Otros agentes de expansión apropiados son líquidos de bajo punto de ebullición que evaporan bajo la acción de la reacción de polimerización exotérmica. Son apropiados los líquidos que son inertes frente al isocianato orgánico y que presentan un punto de ebullición no superior a los 100°C a presión atmosférica, preferentemente, de entre - 40 y + 50°C. Ejemplos para tales líquidos que se utilizan de preferencia son: hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, triclorofluorometano, diclorodifluorometano, dicloro-monofluorometano, dicloro-tetrafluoroetano y 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. También se pueden utilizar mezclas de dichos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o insustituidos.

La cantidad en líquido de bajo punto de ebullición más conveniente para obtener plásticos semiduros y duros depende de la densidad de espuma que se desea lograr y, en caso dado, del empleo adicional de agua. Por lo general, se obtienen resultados satisfactorios con cantidades de 5 a 40 por ciento en peso, referido a 100 partes en peso de poliisocianato.

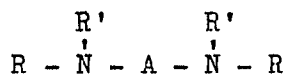
A la mezcla de reacción también se pueden incorporar agentes auxiliares y adicionales. Sean mencionados, por ejemplo, estabilizadores, agentes protectores de hidrólisis, sustancias reguladoras de poros, sustancia de efecto fungiestático y bacterioestático, colorantes, pigmentos, cargas, sustancias tensioactivas, plastificantes y agentes ignífugos.

5
10
15
Entran en consideración, por ejemplo, sustancias tensioactivas que sirven para facilitar la homogeneización de las sustancias de partida y que, en caso dado, también son apropiadas para regular la estructura celular de los plásticos. Sean mencionados, por ejemplo, los copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros polisiloxanos orgánicos, los alquifenoles oxetilados, los alcoholes grasos oxetilados, los aceites parafínicos, el éster de aceite de ricino o bien de ácido ricinoleico y el aceite de rojo turco.

20
También puede ser ventajoso introducir un plastificante en la mezcla de reacción para así reducir la tendencia de los productos de volver quebradizos. Entran en consideración los plastificantes usuales, sin embargo, resulta especialmente conveniente utilizar aquellos agentes que contienen átomos de fósforo y/o halógeno con el fin de aumentar aún más la resistencia a la combustión de los plásticos de poliuretano. Entre tales agentes figuran el tricresilfosfato, el tris-2-

cloroetilfosfato, el tris-cloropropilfosfato y el tris-2,3-dibromopropilfosfato.

- Además de los fosfatos sustituidos por halógeno ya mencionados se ha acreditado como agente ignífugo, especialmente, el tri-
5 óxido de antimonio, de manera que este último se emplea de preferencia en combinación con el poliésterol a utilizar conforme a la invención, con el fin de hacer los plásticos de poliisocianato conteniendo grupo uretano, autoapagantes resistentes a la combustión.
- 10 Las características esenciales del procedimiento conforme a la invención para obtener los plásticos de poliisocianato autoapagantes, conteniendo grupos uretano consisten en que el poliisocianato y el poliol se hacen reaccionar en una proporción
15 cuantitativa tal que por grupo hidróxilo del poliol se encuentren 6 a 50, preferentemente 10 a 40 grupos NCO en la mezcla de reacción y, en especial, en que como poliol se utiliza un poliésterol que se obtiene por condensación de, preferentemente, un ácido dicarboxílico alifático con 4 a 12, preferentemente
20 4 a 6 átomos de carbono o, en caso dado, mezclas de ácidos dicarboxílicos de la clase mencionada, con una mezcla diólica a partir de dioles alifáticos en caso dado sustituidos y/o conteniendo grupos éter con 2 a 10, preferentemente, 2 a 6 átomos de carbono y dioles aromáticos sustituidos por halógeno de fórmula



en la que .

- A significa un radical fenileno, naftileno sustituido por halógeno o, preferentemente, un radical difenileno
- 5 R significa un radical alifático en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono, que contiene, como mínimo, un grupo hidróxilo ligado y
- R' representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono.
- 10 Claro está, que también se pueden emplear mezclas de los dioles alifáticos o bien aromáticos. Lo que si es esencial es que el poliésterol a utilizar conforme a la invención conste de, como mínimo, un ácido dicarboxílico alifático y una mezcla dióli-
- 15 ca a partir de, como mínimo, un diol alifático y, como mínimo, un diol aromático conteniendo nitrógeno y sustituido por halógeno.

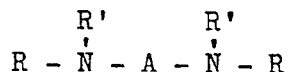
Como ácidos dicarboxílicos alifáticos, apropiados para obtener los poliésteroles sean mencionados, por ejemplo: ácido glutárico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido seba-

20 cínico, y , preferentemente, ácido succínico y ácido adípico. Los ácidos dicarboxílicos pueden emplearse solos o como mezclas. Para obtener los poliésteroles puede ser ventajoso, en

caso dado, utilizar en lugar de los ácidos dicarboxílicos los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como los ésteres de ácido dicarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohólico, los anhídridos de ácido dicarboxílico o los cloruros de ácido dicarboxílico.

Ejemplos para dioles alifáticos en caso dado sustituidos y/o conteniendo grupos éter son: butanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, dibromoneopentilglicol. De preferencia se emplea, sin embargo, el glicol, propilenglicol y dioles conteniendo grupos éter, tales como dietilenglicol, dipropilenglicol y trietilenglicol. Dependiendo de las propiedades deseadas, los dioles alifáticos pueden utilizarse solas o como mezclas en diferentes proporciones cuantitativas.

Como ejemplos para los dioles aromáticos conteniendo nitrógeno, sustituidos por halógeno, preferentemente sustituidos por cloro y/o bromo de la fórmula



sean mencionados: los diferentes N,N'-bis-(alcanol)-diamino-octaclorodifenilos y N,N-bis-(alcanol)-diamino-octabromodifenilos isómeros.

Preferentemente, se emplea el N,N'-bis-(etanol-2)-diaminooctaclorodifenilo que se forma en la condensación de decaclorodifenilo con monoetanolamina.

- Los poliésteroles a utilizar conforme a la invención se preparan según los métodos conocidos. Dependiendo de los ácidos dicarboxílicos utilizados y la composición de la mezcla diólica a partir de dioles alifáticos y aromáticos sustituidos por halógeno, los poliésteroles son líquidos o sólidos y tienen un contenido más o menos elevado en cloro y/o bromo.
- 5
- Para obtener poliésteroles líquidos a temperatura ambiente y por lo tanto fáciles de elaborar, se utiliza para la esterificación, preferentemente mezclas diólicas en las cuales la relación molar entre el diol aromático, sustituido por halógeno, y los dioles alifáticos, en caso dado sustituidos por halógeno y/o conteniendo grupos éter asciende a 1 : 1,3 hasta 10,
- 10
- preferentemente 1 : 1,8 hasta 3. Poliésteroles especialmente favorables son por ejemplo los productos de condensación a partir de ácido adípico, N,N'-bis-(etanol-2)-diaminooctaclorodifenilo y dietilenglicol y/o etilenglicol y/o propanodiol-1,2.
- 15
- Los poliésteroles utilizables según la invención poseen un peso molecular de 800 a 3 000, preferentemente de 800 a 2 000 e índices de hidróxilo de 140 a 35, preferentemente 140 a 56.
- 20

Los plásticos de poliisocianurato autoapagantes, conteniendo

grupos uretano se obtienen según el procedimiento de prepoli-
merización y, preferentemente, en una sola etapa. Para ello
se mezclan intensivamente los poliésteres obtenidos en la
forma descrita con los poliisocianatos, catalizadores, agen-
tes de expansión y en caso dado los agentes auxiliares y adi-
5 cionales en las proporciones cuantitativas mencionadas, y,
a continuación, se hace espumar la mezcla de reacción.

Los plásticos de poliisocianurato autoapagantes, conteniendo
uretano obtenidos según la invención poseen densidades de 25
10 a 100 kg/m^3 , preferentemente 28 a 45 kg/m^3 y se destacan por
sus buenas propiedades mecánicas y su excelente estabilidad
térmica y resistencia a la combustión. Los productos se emplean
de preferencia como material aislante, por ejemplo, en el
sector de refrigeración y de construcción, como material de
15 acolchado en automóviles, aviones y en el sector de muebles,
y como cuerpos de moldeo.

Las partes y por cientos indicados en los ejemplos se refieren
al peso.

OBTENCION DE LOS POLIESTEROLES

20 Una mezcla de etilen o bien propilen o bien dietilenglicol,
N,N'-bis-(etanol-2)-diaminooctaclorodifenilo y ácido adípico
se condensa en estado fundido bajo una atmósfera de nitrógeno
y a $170 - 200^\circ\text{C}$. La temperatura de la fusión se aumenta en un

- grado tal que el agua de condensación pueda destilar fácilmente. Evaporada la mayor parte del agua de reacción, y habiendo bajado un poco la temperatura transitoria se destila el agua restante a 200°C y disminuyendo gradualmente la presión, y
- 5 se condensa durante el tiempo suficiente para que el índice de ácido del poliésterol sea menor a 4 mg KOH/g. La altura del vacío final de 30 - 200 mm de Hg viene determinada por el diol alifático utilizado y se ha de elegir de tal forma que ningún diol pueda destilar en la fase final de la condensación.
- 10 La clase y composición de las sustancias de partida, así como los datos químicos, característicos de los poliésteroles figuran en la siguiente tabla:

T a b l a

poli- ésterol	sustancias de partida	índice de hidróxilo (mg KOH/g)	índice de ácido (mg KOH/g)	% Cl
A	ácido adípico	292 partes		
	diétilenglicol	212 partes	2,4	29
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctaclorodifenil- lo	548 partes		
B	ácido adípico	1198 partes		
	diétilenglicol	722 partes	2,1	27
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1753 partes		
C	ácido adípico	1169 partes		
	etilenglicol	410 partes	0,2	29
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1644 partes		
D	ácido adípico	1169 partes		
	diétilenglicol	658 partes	2,4	27
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1698 partes		
E	ácido adípico	11 69 partes		
	propanodiol-1,2	601 partes	3,3	30
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1972 partes		

T a b l a

poli- ésterol	sustancias de partida		índice (hidróxi- (mg KOH,
A	ácido adípico	292 partes	95
	dietilenglicol	212 partes	
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctaclorodifeni- lo	548 partes	
B	ácido adípico	1198 partes	57
	dietilenglicol	722 partes	
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1753 partes	
C	ácido adípico	1169 partes	53
	etilenglicol	410 partes	
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1644 partes	
D	ácido adípico	1169 partes	43
	dietilenglicol	658 partes	
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1698 partes	
E	ácido adípico	11 69 partes	91
	propanodiol-1,2	601 partes	
	N,N'-bis-(etanol-2)- diaminooctacloro- difenilo	1972 partes	

índice de hidróxido (mg KOH/g)	índice de ácido (mg KOH/g)	% Cl
--------------------------------	----------------------------	------

95	2,4	29
----	-----	----

57	2,1	27
----	-----	----

53	0,2	29
----	-----	----

43	2,4	27
----	-----	----

91	3,3	30
----	-----	----

- 15 -

O.Z. 30 730

EJEMPLO 1

A 40 partes del poliésterol A se agrega bajo agitación a temperatura ambiente

- 10 partes de trióxido de antimonio
- 5 5,2 partes de N,N', N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina
- 2,5 partes de un copolimerizado de siloxano-polioxi-alquileno
- 25 partes de triclorofluorometano y
- 10 100 partes de una mezcla a partir de diisocianato-difenilmetanos y polifenilpolimetilen-poliisocianatos.

A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción. Se obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano con una densidad de $36,8 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión de $3,75 \text{ kp/cm}^2$, una flexión de ruptura de $7,1 \text{ mm}$ y una resistencia a la compresión de $2,49 \text{ kg/cm}^2$. El producto presenta una fragilidad reducida y es difícilmente inflamable.

EJEMPLO 2

20 A una mezcla de 40 partes de poliésterol A y 22,5 partes de trifluorometano se agrega bajo agitación a temperatura ambiente

- 3,5 partes de N,N', N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina

2,5 partes de un copolimerizado de siloxano-polioxi-
alquileno y
100 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos
y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

5 A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción. Se ob-
tiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano
con una densidad de $34,8 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión
de $3,60 \text{ kg/cm}^2$, una flexión de ruptura de $9,0 \text{ mm}$ y una re-
sistencia a la compresión de $2,68 \text{ kg/cm}^2$. El producto presen-
10 ta una fragilidad reducida y es difícilmente inflamable.

EJEMPLO 3

A una mezcla de 30 partes del poliésterol B y 20 partes de
triclorofluorometano se agrega bajo agitación a temperatura
ambiente

15 7,5 partes de trióxido de antimonio
7 partes de N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-
hexahidrotriacina
2 partes de un copolimerizado de siloxano-polioxi-
alquileno y
20 100 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos
y polifenil-polimetilos-poliisocianatos.

A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción. Se ob-
tiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos

5 uretano con una densidad de $36,0 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión de $3,99 \text{ kp/cm}^2$, una flexión de ruptura de $5,00 \text{ mm}$ y una resistencia a la compresión de $2,29 \text{ kp/cm}^2$. El producto presenta una fragilidad reducida y es difícilmente inflamable.

EJEMPLO 4

A una mezcla de

- 80 partes de poliésterol B
- 80 partes de tris- β -cloroetilfosfato
- 10 8 partes de copolimerizado de siloxano-polioxi-
alquileno
- 14 partes de N,N',N''-tris-(-dimetilaminopropil)-s-
hexahidrotriacina
- 100 partes de triclorofluorometano

15 se agrega bajo agitación a temperatura ambiente 400 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos. A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción.

20 Se obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano con una densidad de $31,8 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión de $2,56 \text{ kp/cm}^2$, una flexión de ruptura de $3,8 \text{ mm}$ y una resistencia a la compresión de $1,7 \text{ kp/cm}^2$. El producto presenta una fragilidad reducida y es difícilmente inflamable.

EJEMPLO 5

Se mezcla intensivamente a temperatura ambiente:

- 20 partes de poliésterol C
- 5 partes de trióxido de antimonio
- 5 7 partes de N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexa-
hidrotriacina
- 2 partes de un copolimerizado de siloxano-polioxialqui-
leno
- 20 partes de triclorofluorometano y
- 10 100 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos
y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

A continuación, se hace esumar la mezcla de reacción. Se
obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos
uretano con una densidad de 36 kg/m^3 , una resistencia a la
15 flexión de $2,81 \text{ kp/cm}^2$, una flexión de ruptura de $4,38 \text{ mm}$
y una resistencia a la compresión de $2,02 \text{ kp/cm}^2$. El producto
es un poco quebradizo y difícilmente inflamable.

EJEMPLO 6

- 80 partes del poliésterol D se hacen reaccionar a 80°C con
- 20 400 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos y
polifenil-polimetilen-poliisocianuratos. A temperatura am-
biente se adiciona bajo agitación una mezcla de
- 80 partes de triclorofluorometano
- 40 partes de N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexa-
- 25 hidrotriacina

- 8 partes de copolimerizado de siloxano-polioxialquilenoleno
- 20 partes de trióxido de antimonio.

A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción. Se
5 obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano con una densidad de $35,5 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión de $2,99 \text{ kg/cm}^2$, una flexión de ruptura de $5,3 \text{ mm}$ y una resistencia a la compresión de $1,86 \text{ kp/cm}^2$. El producto presenta una fragilidad reducida. Posee una temperatura
10 de distorsión por el calor de 247°C y es difícilmente inflamable.

EJEMPLO 7

- A una mezcla a partir de
- 160 partes de poliésterol E
 - 15 160 partes de tris- β -cloroetilfosfato
 - 8 partes de copolimerizado de siloxano-polioxialquilenoleno
 - 12 partes de N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina
 - 120 partes de trifluoroclorometano
- 20 se agrega bajo agitación a temperatura ambiente 400 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos y polifenilpolimetilen-poliisocianatos. A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción.

Se obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano con una densidad de $39,0 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión de $2,45 \text{ kp/cm}^2$, una flexión de ruptura de $6,3 \text{ mm}$ y una resistencia a la compresión de $2,09 \text{ kp/cm}^2$. El producto
5 presenta una fragilidad reducida y es difícilmente inflamable.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

La reacción de 40 partes de N,N'-bis-(etanol-2)-diaminooctaclorodifenilo con 100 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos da un
10 prepolímero conteniendo grupos uretano, sólido a temperatura ambiente que no se puede utilizar para la obtención de plásticos celulares de poliisocianurato.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

A una mezcla de 40 partes de un poliésterol a partir de
15 ácido adípico, etilenglicol y butanodiol con el número de OH de 56 y 20 partes de triclorofluorometano se adiciona bajo agitación a temperatura ambiente:

- 7 partes de N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina
- 20 2 partes de un copolimerizado de siloxano-polialquileno y
- 100 partes de una mezcla de diisocianato-difenilmetanos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción. Se obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano con una densidad de $37,6 \text{ kg/m}^3$, una resistencia a la flexión de $3,47 \text{ kg/cm}^2$, una flexión de ruptura de $3,85 \text{ mm}$, y una resistencia a la compresión de $2,85 \text{ kp/cm}^2$. El producto presenta una fragilidad media y es fácilmente inflamable.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

A una mezcla de 10 partes de una cloroparafina y 20 partes de un poliéterol a partir de trimetilolpropano y óxido propilénico con el número OH de 374 se agrega bajo agitación a temperatura ambiente

- 2,5 partes de trióxido de antimonio
- 7 partes de N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina
- 2 partes de un copolimerizado de siloxano-polialquileno
- 20 partes de triclorofluorometano y
- 100 partes de una mezcla a partir de diisocianato-difenilmetanos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

A continuación, se hace espumar la mezcla de reacción. Se obtiene un plástico de poliisocianurato conteniendo grupos uretano con una densidad de $41,6 \text{ kg/m}^3$ y un contenido en cloro de un 5 por ciento en peso. El producto es fácilmente inflamable.

N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del in-
 vento, así como la manera de realizarse en la práctica,
 debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
 indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle,
10 en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
 hace constar que el invento corresponde a una solicitud de
 Patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 38 369.5,
 de fecha 9 de agosto de 1974, acogiéndose por lo tanto a
15 los Beneficios que conceden los Convenios Internacionales
 en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refri-
 do invento y, por lo que se solicita Patente de Invención
 por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN-
 CION DE PLASTICOS CELULARES DE POLIISOCIANURATO; caracte-
15 rizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de plásticos celulares de poliisocianurato conteniendo grupos uretano, autoapagantes por reacción de poliisocianatos y polioles en presencia de catalizadores, agentes de expansión y en caso
5 dado agentes adicionales y auxiliares, caracterizado porque el poliisocianato y el poliol se hacen reaccionar en una proporción cuantitativa tal que por grupo hidróxilo del poliol se encuentren 6 a 60 grupos NCO en la mezcla de reacción y porque como poliol se utiliza un poliéster-
10 ol que se obtiene por condensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de carbono y una mezcla diólica a partir de dioles alifáticos en caso dado sustituidos y/o conteniendo grupos éter con 2 a 18 átomos de carbono y dioles aromáticos, sustituidos por halógeno de
15 fórmula



en la que

- A significa un radical fenileno, naftileno sustituido por halógeno o un radical difenileno
- 20 R significa un radical alifático en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono que contiene, como mínimo, un grupo hidróxilo ligado y

R' representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del diol aromático, sustituido por halógeno al diol alifático, en caso dado sustituido y/o conteniendo grupos éter en el poliésterol asciende a 1 : 1,3 hasta 10.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliésterol se utiliza un producto de condensación a partir de ácido adípico, N,N'-bis-(etanol-2)-diamino-octaclorodifenilo y dietilenglicol y/o etilenglicol y/o propanodiol-1,2.

4. Procedimiento para la obtención de plásticos celulares de poliisocianurato, tal y como queda sustancialmente descrito, en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

18 NOV. 1978

L. GONZÁLEZ AGUIRRE Y CAJAL
Ingenieros de la Facultad de Ciencias Exactas

