

08 OCT 1975

441593

P.- 61.288

Int. Cl. <sup>2</sup> :	M&T Case No.
C08G, B29D	1123

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de M&T CHEMICALS INC.

entidad norteamericana

establecida en American Lane, Greenwich, Connecticut,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIURETANO CELU  
LAR RIGIDO".

17-9-75

- 1 -

FUNDAMENTOS DEL INVENTO

(1) Campo del invento

El presente invento, debido a los Sres. Robert Victor Russo y William Joseph Elridge se refiere a composiciones espumadas celulares rígidas y en particular a composiciones celulares rígidas de poliisocianurato que han sido modificadas por adición de compuestos que producen poliuretanos. Más particularmente, el presente invento se refiere a la preparación de composiciones celulares rígidas de isocianurato modificadas con uretano, catalizadas con una combinación sinérgica de catalizadores de trimerización de isocianurato.

(2) Técnica anterior.

La reacción de trimerización de isocianatos para formar isocianuratos utilizando trietilfosfina fue mencionada por primera vez por Hofmann. Desde aquel tiempo, se han descrito muchos otros catalizadores para la trimerización de isocianatos. La utilización de aminas está descrita en las patentes de los Estados Unidos 2.993.870 y 2.979.485 que se incorporan aquí como referencia. Compuestos nitrogenados básicos adicionales tales como triazinas y sus derivados son considerados en la patente de los Estados Unidos 3.804.782, también incorporada aquí como referencia. Sales de ácidos débiles tales como acetato de calcio han sido descritas por Frentzel, y aceta-

to de potasio junto con carbonato de sodio han sido descritos por Hofmann. La utilización de octanoato de potasio (2-etil-hexoato de potasio) está considerada en la patente japonesa 71 42,386, que se incorpora aquí como referencia. La preparación de composiciones celulares rígidas de poliisocianurato o de poli(uretano-isocianurato) entraña generalmente la reacción de un poliéter-poliol o un poliéster-poliol, un poliisocianato orgánico, un agente tensioactivo, un agente de expansión y un catalizador. En la preparación de estas espumas, la función del catalizador es acelerar la formación del producto celular, haciendo de este modo al procedimiento económico y eficaz. Si bien son eficaces catalizadores tales como 2,4,6-(N,N-dimetilaminometil)fenol y hexahidrotiazinas, una combinación de elevados niveles de uso y de toxicidad limita su posibilidad de utilización. Así, para preparar estas espumas, es imperativo hacer mínima la toxicidad en la manipulación de los ingredientes, así como hacer máxima su eficacia, haciendo de este modo máximas las ventajas que se deben a estas espumas. Es a mejorar la eficacia del catalizador y a disminuir la toxicidad de dicho catalizador a lo que se dirige el presente invento.

#### RESUMEN DEL INVENTO

El presente invento crea de un modo general composi-

ciones espumadas celulares y rígidas basadas en poliisocianurato y modificadas con poliuretano, que son preparadas mediante la reacción de un compuesto orgánico que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activos con un poliisocianato orgánico empleando un gran exceso de dicho poliisocianato que es trimerizado para formar isocianurato simultáneamente con formación de poliuretano. Esta trimerización-polimerización de isocianato con la especie de compuesto con hidrógeno activo es catalizada por medio de una combinación sinérgica de jabón cáustico y de amina terciaria. Por utilización de esta combinación de catalizador única en su género, se obtiene una formación de uretano y una formación de isocianurato acomodadas y equilibradas entre sí, con una cantidad necesaria desusadamente baja de catalizador. La reacción de la especie de compuesto con hidrógeno activo con una fracción del poliisocianato es equilibrada con la reacción de trimerización de poliisocianato por medio de este bajo nivel de combinación de jabón cáustico y amina terciaria. Empleando esta clase de combinación de catalizador para activar la reacción de uretano y de isocianurato, pueden utilizarse para preparar estas espumas índices de isocianato de hasta aproximadamente 1.000. En virtud del elevado índice de isocianato que puede ser empleado, y de los muy eficaces y reducidos niveles de

combinación de catalizadores que se requieren, se puede producir una espuma económica de poliisocianurato modificada con poliuretano. Productos espumados celulares de poliisocianurato de este tipo son deseables debido a su tendencia reducida a la combustión, eliminando de esta manera la necesidad de añadir otros agentes para comunicarles propiedades de retardo de combustión. Esta y otras ventajas de las espumas de poliisocianurato modificadas con poliuretano son descritas en la bibliografía por Frisch y otros.

Para obtener una comprensión más completa del presente invento, se hace referencia a la siguiente descripción detallada y a ejemplos de la misma.

15 Descripción detallada de las formas de realización preferidas

Se ha encontrado inesperadamente que cuando se emplean ciertos catalizadores de trimerización para formar isocianurato en la preparación de espuma de isocianurato modificada con poliuretano, en combinación específica entre ellos, se puede hacer un uso económico y sinérgico ventajoso de esta combinación. La utilización de estos niveles reducidos de catalizador no sólo permite producir los productos celulares resultantes con mayor rapidez y más económicamente, sino que además reduce de modo

drástico los niveles de amina terciaria tóxica, irritante y costosa que se requieren. Todas estas ventajas son atribuibles directamente a la utilización de las combinaciones específicas de catalizadores que aquí se definen.

5 De acuerdo con otros de sus aspectos, este invento se refiere a espumas y composiciones de poliuretano y a procedimientos para preparar espumas rígidas de uretano que comprenden hacer reaccionar una mezcla de un polialcohilen-poliol que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, al menos un poliisocianato orgánico,  
10 y como una combinación de catalizador de trimerización y de catalizador de polimerización 0,01 partes a 5 partes de al menos un miembro del grupo que consiste en 1,3,5-tris(N,N-dialcoholaminoalcohol)-hexahidrotiazinas y 2,4,6-tris(N,N-dialcoholaminoalcohol)fenoles y sus aduc  
15 tos con óxido de alcoholeno y agua, y 0,01 partes a 5 partes de al menos un miembro del grupo que consiste en las sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 19 átomos de carbono, por 100 partes de poliisocianato orgánico.  
20

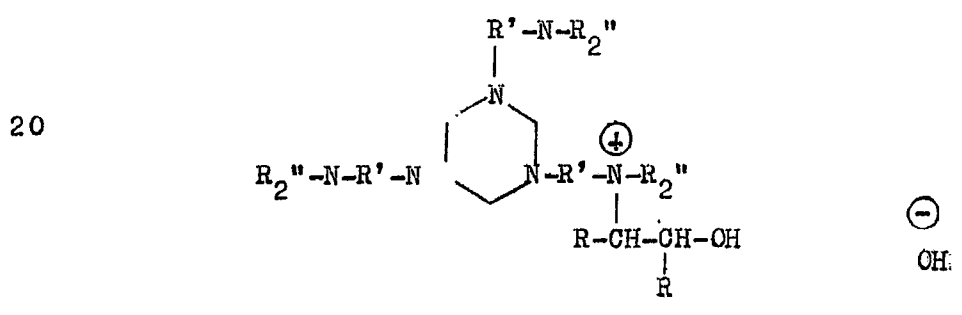
Los catalizadores preferidos de trimerización de isocianato y polimerización de uretano, empleados en la práctica del presente invento, son 1,3,5-tris(N,N-dialcoholaminoalcohol)-hexahidrotiazinas, o los productos de  
25 reacción por adición de las mismas con óxido de alcoholeno

no y con agua, en combinación con un producto de neutralización con un hidróxido de metal alcalino de un ácido carboxílico, por ejemplo 2-etilhexoato de potasio.

5 Las 1,3,5-tris(N,N-dialcoholaminoalcohol)-hexahidro  
triazinas son preparadas generalmente haciendo reaccionar  
cantidades equimolares de una dialcoholaminoalcoholamina  
y una solución acuosa al 37% de formaldehído (formalina)  
a una temperatura que oscila entre aproximadamente -20°C  
y 20°C, y a la presión atmosférica. Más particularmente,  
10 la amina y el formaldehído son mezclados entre sí con  
suave agitación a aproximadamente 0°C. Después de ello,  
y con suave agitación continua, la mezcla es dejada ca-  
lentarse hasta la temperatura ambiente. Luego, el com-  
puesto de hexahidrotiazina es recuperado, primero sepa-  
15 rando por salificación de hexahidrotiazina desde la mez-  
cla de reacción con una base fuerte, tal como hidróxido  
de potasio, seguido por purificación mediante destilación.  
Estos compuestos de hexahidrotiazina y sus métodos de  
preparación se describen más particularmente por Nicholas  
20 y otros, Journal of Cellular Plastics, 1 (1), 85 (1965)  
y por Graymore, Journal of the Chemical Society, 1493  
(1931).

25 Compuestos representativos de las 1,3,5-tris(N,N-  
-dialcoholaminoalcohol)-hexahidrotiazinas que son úti-  
les en el presente caso incluyen, por ejemplo, 1,3,5-tris

(N,N-dimetil-2-aminoetil)-s-hexahidrotriazina, 1,3,5-tris  
 (N,N-dimetil-2-aminopropil)-s-hexahidrotriazina, y simila  
 res; 1,3,5-tris(N,N-dietil-2-aminoetil)-s-hexahidrotria  
 zina; 1,3,5-tris(N,N-dietil-3-aminoetil)-s-hexahidrotria  
 5 zina y similares; 1,3,5-tris(N,N-dipropil-2-aminoetil)-s-  
 -hexahidrotriazina y similares, etc. El compuesto prefe  
 rido es 1,3,5-tris(N,N-dimetil-3-aminopropil)-s-hexahidro  
 triazina, que también puede ser designado por 1,3,5-tris  
 (3-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriazina. Catalizado  
 10 res conjuntos de trimerización de isocianurato preferi  
 dos relacionados son, tal como se ha mencionado anterior  
 mente, los aductos con óxido de alcoholeno y con agua de  
 las 1,3,5-tris(N,N-dietilaminoalcohol)-s-hexahidrotriazina  
 15 nas que aquí se han descrito arriba. Estos compuestos  
 son, presumiblemente, hidróxidos de amonio cuaternario  
 que tienen la siguiente estructura postulada:



25

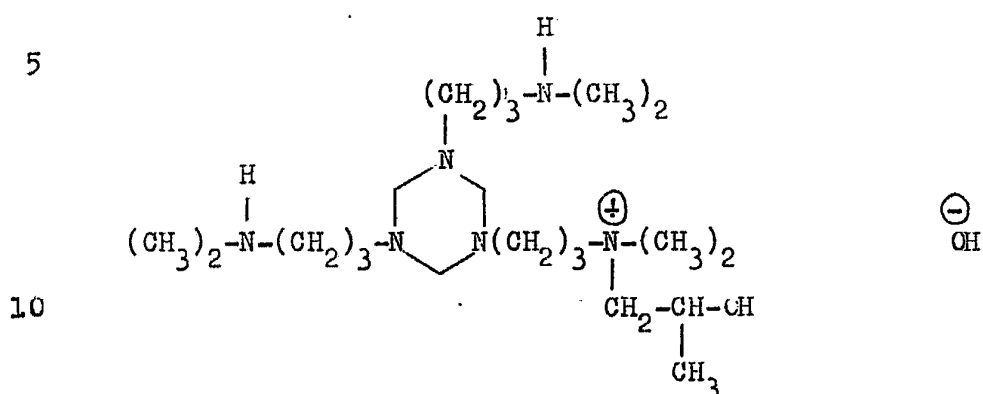
en que cada grupo R, individualmente, es hidrógeno o alcohilo inferior, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, ter-butilo, isobutilo y pentilo; R" es alcohilo inferior, tal como los que se enumeran para el caso de R, y R' es alcohileno, tal como etileno, propileno y butileno, que se derivan de las hexahidrotiazinas útiles, siendo nuevamente la hexahidrotiazina preferida la misma que la que arriba se ha definido.

En lo que se refiere a la estructura postulada, es evidente que hay seis lugares disponibles con nitrógeno terciario capaces de formar el hidróxido de amonio cuaternario, y por lo tanto la estructura que arriba se ha descrito es solamente ilustrativa. Se hace observar además que el grupo hidroxilo puede ser primario o secundario.

Los óxidos de alcohileno que pueden utilizarse para preparar los aductos son, preferiblemente, óxidos de alcohileno lineales, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, los óxidos de butileno, y los óxidos de pentileno. Si bien no son preferidos, pueden utilizarse en el presente caso todos los óxidos cíclicos, tales como óxido de ciclopentileno, óxido de ciclohexileno, y similares. También pueden utilizarse en el presente caso óxidos de alcohileno sustituidos, tales como óxidos de estireno. Sin embargo, el óxido de alcohileno preferido es óxido de propileno.

Cuando se utilizan 1,3,5-tris(3-dimetilaminopropil)-

-s-hexahidrotriazina, óxido de propileno y agua con el fin de preparar el aducto preferido, el compuesto resultante es presumiblemente:



15: Estos aductos con óxido de alcoholeno y con agua son preparados generalmente haciendo reaccionar cantidades sustancialmente equimolares de hexahidrotriazina, óxido de alcoholeno y agua, a una temperatura que oscila entre aproximadamente 10°C y 80°C, durante un período de tiempo que varía desde aproximadamente cinco minutos hasta dos horas y a una presión que oscila desde aproximadamente la presión atmosférica hasta 3,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Puede emplearse cualquier modo de reacción convencional tal como:

25 (1) Hacer reaccionar la hexahidrotriazina y el óxi-

do de alcoholeno a presión atmosférica o a presión elevada, durante un período de desde aproximadamente quince minutos hasta sesenta minutos, preferiblemente desde quince minutos hasta treinta minutos, y a una temperatura de desde  
5 de aproximadamente 10°C a 35°C, preferiblemente 20°C a 30°C y, luego, añadir y hacer reaccionar con ellos el agua a una temperatura de desde aproximadamente 25°C a 80°C, preferiblemente de 40°C a 60°C, durante un período de aproximadamente diez a sesenta minutos, preferiblemente  
10 de desde aproximadamente quince a cuarenta minutos;

(2) Añadir agua a la hexahidrotriazina seguido después de ello por la adición de óxido de alcoholeno, llevándose a cabo este modo de reacción en las mismas condiciones de reacción que arriba se definen; o

15 (3) De modo concurrente, pero por separado, añadir y hacer reaccionar el óxido de alcoholeno y el agua con la hexahidrotriazina a una temperatura de desde aproximadamente 10°C a 80°C, preferiblemente 20°C a 60°C, durante un período de desde aproximadamente cinco a sesenta  
20 minutos, preferiblemente de desde quince a cuarenta minutos.

Los productos resultantes son productos altamente viscosos que pueden ser empleados en forma de sus soluciones para facilitar su manipulación.

25 El 2,4,6-tris(N,N-dialcoholaminoalcohol)-fenol pre-

ferido es 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenól.

Los productos de neutralización de ácidos carboxílicos con jabón cáustico o con hidróxido de metal alcalino incluyen los productos de reacción con hidróxido de litio, sodio y potasio de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácidos heptanoicos hasta llegar a ácidos carboxílicos C<sub>18</sub> inclusive, pero no están limitados necesariamente a los mismos. Ácidos carboxílicos insaturados derivados de aceites de tall o grasas animales tales como ácido oleico o ácidos linoleicos pueden emplearse asimismo, igual que mezclas de los mismos. Pueden utilizarse ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico y sus derivados, ácidos salicílicos, y ácidos naftenoicos. Puede utilizarse cualquier ácido policarboxílico apropiado, tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brassílico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido  $\alpha$ -hidroximucónico, ácido  $\beta$ -hidroximucónico, ácido  $\alpha$ -butil- $\alpha$ -etil-glutárico, ácido  $\alpha,\beta$ -dietilsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico y ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico.

El jabón cáustico es preparado por neutralización del ácido carboxílico por una solución acuosa del hidró

xido de metal alcalino y con agitación. Se requiere un cuidadoso control del desprendimiento de calor relacionado con el calor de neutralización con el fin de mantener un producto que no se descolore. Luego se elimina en va  
5 cío con agitación el agua de disolución y de neutralización.

Un procedimiento opcional hace uso de un diluyente como un agente supresor de la viscosidad y/o de un disol  
10 vente para los reaccionantes y los productos. En este procedimiento, el ácido carboxílico es primeramente disuelto en el diluyente, seguido por la neutralización con solución cáustica acuosa. El agua es similarmente eliminada. Diluyentes apropiados incluyen alcoholes, ta  
15 les como metanol, etanol, propanol, butanol y similares; glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli  
(etilenglicoles), propilenglicol, dipropilenglicol y po  
li(propilenglicoles) y similares.

Para preparar un producto espumado en la presencia de estos catalizadores combinados, pueden utilizarse ni  
20 veles sustancialmente reducidos de catalizador combinado total, especialmente en lo que se refiere a la hexahidrotiazina, que es menos eficaz sobre una base ponderal que los jabones cáusticos, por ejemplo el 2-etil-hexoato de potasio. Mientras que como catalizadores únicos nece  
25 sitan utilizarse hasta 12 partes de hexahidrotiazina por

cien partes de poliisocianato o 3-4 partes de una solución al 65% de 2-etil-hexoato de potasio en poli(propilenglicol) por cien partes de poliisocianato, una cantidad tan pequeña como una parte por cien de cada uno de los mismos constituye una combinación más efectiva de catalizadores que cualesquiera de los mismos por sí solos en este nivel combinado (dos partes por cien partes de poliisocianato).

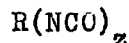
Los productos espumados celulares de poliisocianurato modificados con poliuretano que se preparan de acuerdo con el presente invento comprenden generalmente el producto de reacción de un isocianato consigo mismo para formar un poli(isocianurato), modificado por la simultánea reacción de una fracción del poliisocianato con un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activos, tales como un poliéster, una polisteramina, una poliesteramida o un poliéter terminado con hidroxilo.

En general, puede emplearse aquí cualquier compuesto orgánico que contenga por lo menos dos átomos de hidrógeno activos para reaccionar con el poliisocianato con el fin de producir la necesaria modificación con uretano de la espuma celular. Ejemplos de tipos apropiados de compuestos orgánicos que contienen por lo menos dos átomos hidrógeno activos son aceite de ricino, poliéster

res: que contienen hidroxí, polialcoholen-poliéter-polioles, polímeros de poliuretano terminados en hidroxí, polioéteres polivalentes, aductos con óxido de alcoholeno de ácidos de fósforo, poliacetales, polioles alifáticos, glicoles simples, glicoles oligómeros y glicoles polímeros tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) y poli(butilenglicol).

Puede utilizarse cualquier poliisocianato apropiado, por ejemplo polimetilen-polifenilen-poliisocianato (MDI bruto) en unión con un compuesto orgánico antes mencionado que contenga al menos dos átomos de hidrógeno activos. Estos polioles tienen en general un peso equivalente medio de desde aproximadamente 31 para etilenglicol hasta 2000 para un aducto de polioxipropileno de glicerina. También, pueden utilizarse mezclas de polioles tales como una mezcla de poliéter-polioles de elevado peso molecular con poliéter-polioles de peso molecular inferior o polioles monómeros.

Los poliisocianatos orgánicos que son empleados de modo ventajoso en el presente invento pueden ser representados por la fórmula



en que R es un radical orgánico polivalente seleccionado del grupo de radicales orgánicos alifáticos, aromáticos,

aralcohílicos, y alcoholarílicos así como mezclas de los mismos; y z es un número entero que corresponde al número de valencia de R y es por lo menos 2. Compuestos representativos de los poliisocianatos orgánicos aquí considerados incluyen, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos, tales como 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, mezclas de los 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianatos, tolueno-diisocianato bruto y metileno-difenil-diisocianato, metileno-difenil-diisocianato bruto y similares; los triisocianatos aromáticos tales como tris-(4-isocianatofenil)-metano, 2,4,6-tolueno-trisisocianatos; los tetraisocianatos aromáticos, tales como 4,4'-dimetil difenilmetan-2,2',5',5'-tetraisocianato y similares; alcoholaril-poliisocianatos, tales como xilen-diisocianato; poliisocianatos alifáticos tales como hexameten-1,6-diisocianato, ésteres metílicos de lisina-diisocianato y similares, y mezclas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno-polifenilisocianato, metileno-difenilisocianato hidrogenado, meta-fenilendiisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, y 3,3'-dimetil-difenilmetan-4,4'-diisocianato.

Estos poliisocianatos son preparados por métodos con

vencionales conocidos en la técnica tales como la fosgenación de las correspondientes aminas orgánicas.

5        Todavía otra clase de poliisocianatos orgánicos considerados por el presente invento son los denominados "cuasi-prepolímeros". Estos cuasi-prepolímeros son preparados haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico o mezclas de los mismos con una cantidad secundaria de un compuesto que contenga hidrógeno activo según se determina por el bien conocido ensayo de Zerewitinoff, 10 tal como se describe por Kohler en Journal of American Chemical Society, 49, 3181 (1927). Estos compuestos y su método de preparación son bien conocidos en la técnica. La utilización de cualquier compuesto específico con hidrógeno activo no es crítica para el presente invento, 15 y en lugar de ello puede utilizarse cualquiera de dichos compuestos para preparar un cuasi-prepolímero que pueda ser empleado aquí. Hablando de modo general, los cuasi-prepolímeros son preparados haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con menos de la cantidad estequiométrica, basado en el peso del poliisocianato, del compuesto que contenga hidrógeno activo. Grupos activos que contienen hidrógeno apropiados son los descritos aquí con anterioridad. 20

25        En la práctica del presente invento, el isocianato preferido es polimetilen-polifenilen-poliisocianato. Este

poliisocianato es empleado con un índice de isocianato de desde aproximadamente 200 a 1000, preferiblemente de aproximadamente 300 a 500. Tal como se utiliza aquí, el término de índice de isocianato significa la cantidad real de isocianato utilizada dividida por la cantidad estequiométrica requerida según la teoría de isocianato, multiplicada por cien. Véase Berder, Handbook of Foam Plastics, Lake Publishing Corporation, Libertyville, Illinois (1965).

10 Además de los ingredientes anteriormente definidos, útiles en la preparación de la espuma, pueden incluirse también otros ingredientes tales como agentes tensioactivos, materiales de carga, pigmentos y agentes de expansión. Agentes tensioactivos que pueden utilizarse son  
15 los agentes tensioactivos convencionales utilizados en la preparación de uretanos tales como los polisiloxanos o los aductos con óxidos de etileno de compuestos orgánicos que contienen átomos de hidrógeno reactivos. El agente tensioactivo es utilizado en general en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,01 partes y 5 partes en peso del mismo por cien partes de poliisocianato.  
20

La expansión para formar un producto celular con densidad reducida se logra por medio de utilización de un agente de expansión. Son apropiados disolventes orgánicos volátiles que se evaporan durante el desprendimien-  
25

to de calor de reacción tales como cloruro de metileno, cloruro de etileno, triclorofluorometano, diclorodifluorometano, clorotrifluorometano, tetraclorometano, difluorotetracloroetano, y similares. El agente de expansión  
5 utilizado en la forma de realización preferida es triclorofluorometano. Puede utilizarse agua como un agente de expansión suplementario con los halocarbonos. La utilización de agua como un agente de expansión en la química de los uretanos se describe en Saunders y Frisch, Ad  
10 vances in Polyurethane Chemistry, Volumen 1, página 76.

Además de los ingredientes anteriormente definidos, útiles en la preparación de la espuma, pueden incluirse también otros ingredientes tales como materiales de carga, pigmentos y similares. Materiales de carga convencionales para utilizarse en el presente caso incluyen,  
15 por ejemplo, silicato de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, negro de humo y silicona. El material de carga está nominalmente presente en una cantidad que oscila entre aproximadamente 5 partes y 50 partes de la misma en peso por cien partes de composición de espuma total.  
20

El pigmento que puede ser utilizado aquí se selecciona de cualquier pigmento convencional descrito con anterioridad en la técnica, tal como dióxido de titanio,  
25

5      óxido de zinc, óxidos de hierro, óxido de antimonio, verde de cromo, amarillo de cromo, sienas azules de hierro naranjas de molibdato, pigmentos orgánicos tales como rojos para, amarillo de bencidina, rojo de toluidina, agentes viradores y ftalocianinas.

10      Para preparar las espumas rígidas del presente invento puede ser práctico cualquier método general utilizado convencionalmente para la preparación de una espuma de uretano. Hablando de modo general, dicho procedimiento implica la adición de los ingredientes participantes a la mezcla con agitación. La masa en reacción es dispersada dentro de un recipiente apropiado inmediatamente antes del comienzo de la expansión celular.

15      Para obtener una comprensión más completa del presente invento se hace referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. En los ejemplos, todas las partes están en peso a menos que se indique otra cosa. Los perfiles de subida de las espumas descritas fueron determinados de acuerdo con las normas industriales.

20

Ejemplo 1.

25      En un jarro de vidrio de un litro se agitó durante cinco minutos a 1000 rpm una mezcla de 275 partes de Pluracol P-410 [poli(oxipropileno) con índice de hidroxilo 425 suministrado por BASF Wyandotte], 276 partes de tri

clorofluorometano y 30 partes de Nixax silicone L-5340 (polioxialcoholen-polisiloxano suministrado por Union Carbide Corporation). La mezcla fue dejada reposar durante la noche y formó una solución transparente.

5

Ejemplo 2.

Una porción de 50 partes de la tanda patrón cuya preparación se describe en el Ejemplo 1 es pesada dentro de una copa de papel revestido con material plástico de doscientos treinta y seis mililitros. Luego se añadieron 4,0 partes de Polycat 41 (1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina obtenida de Abbott Laboratories). La mezcla fue agitada durante dos minutos a 500 rpm y fue pesada. La pérdida de agente de expansión debida a su volatilidad fue compensada luego por subsiguiente adición de un fluorocarbono procedente de una botella de lavado. Se añadieron luego de una sola vez 100 partes de PAPI (polimetilen-polifenilen-poliisocianato, Upjohn Company) y se mezclaron durante diez segundos a 2000 rpm utilizando un mezclador de malteado. Luego el material fue vertido en una caja de cartón con dimensiones de 200 x 200 x 150 milímetros y se dejó expandir libremente. Los tiempos de cremado, subida, gelificación y de ausencia de pegajosidad fueron respectivamente de 20, 76, 127 y 400 segundos. La espuma estaba coloreada

de oscuro.

Ejemplo 3.

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando  
8,0 partes de 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidro  
triazina por cien partes de poliisocianato. Los tiempos  
de cremado, subida, gelificación y ausencia de pegajosi-  
dad fueron respectivamente de 20, 53, 97 y 215 segundos.  
La espuma estaba coloreada de oscuro.

10

Ejemplo 4.

15 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando  
12,0 partes de 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidro  
triazina por cien partes de poliisocianato. Los tiempos  
de cremado, subida, gelificación y ausencia de pegajosi-  
dad fueron respectivamente de 16, 47, 102 y 200 segundos.  
Puede verse que se había alcanzado un techo de actividad  
con este sistema en comparación con los Ejemplos 3 y 4,  
dado que al aumento del catalizador le acompaña un peque-  
20 ño aumento de la actividad.

Ejemplo 5.

25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando  
1,0 partes de una solución al 65 por cien de 2-etilhexoa  
to de potasio en poli(oxipropileno) que tiene un índice

de hidroxilo de 425, como único catalizador. No se observó ninguna reacción.

Ejemplo 6.

5           Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando  
2,0 partes de una solución al 65 por cien de 2-etilhexoa  
to de potasio en poli(oxipropileno) que tenía un índice  
de hidroxilo de 425. Los tiempos de cremado, subida, ge  
lificación y ausencia de pegajosidad fueron respectiva-  
10           mente de 17, 35, 55 y 70 segundos. La espuma estaba li-  
geramente coloreada.

Ejemplo 7.

15           Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando  
4,0 partes de 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidro  
triazina y 1,0 partes de una solución al 65 por cien de  
2-etilhexoato de potasio en poli(oxipropileno) que tenía  
un índice de hidroxilo de 425, en calidad de combinación  
sinérgica de catalizadores. Los tiempos de cremado, su-  
20           bida, gelificación y ausencia de pegajosidad fueron res-  
pectivamente de 13, 26, 40 y 60 segundos. El color de  
la espuma era claro.

Ejemplo 8.

25           Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando

1,0 partes de 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidro  
triazina y 1,0 partes de una solución al 65% de 2-etil  
hexoato de potasio en poli(oxipropileno) que tenía un ín  
dice de hidroxilo de 425 como la combinación sinérgica  
5 de catalizadores. Los tiempos de cremado, subida, geli  
ficación y ausencia de pegajosidad fueron respectivamen  
te de 14, 28, 45 y 120 segundos.

De los anteriores ejemplos puede verse que la adi  
ción de una cantidad tan pequeña como 1,0 partes de una  
10 solución al 65% de 2-etilhexoato de potasio en poli(oxi  
propileno) que tiene un índice de hidroxilo de 425, por  
cien partes de poliisocianato, a un sistema catalizado  
con 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina da  
lugar a un aumento sinérgico de la actividad, ya que 1,0  
15 partes de una solución al 65% de 2-etilhexoato de pota  
sio en poli(oxipropileno) que tiene un índice de hidro  
xilo de 425, no son por sí solas un catalizador efi  
caz. Niveles mayores de una solución al 65% de 2-etilhe  
xoato de potasio en poli(oxipropileno) que tiene un índi  
20 ce de hidroxilo de 425 catalizan satisfactoriamente la  
formación de espuma pero la utilización de tal sistema  
está limitada por la carencia de resistencia mecánica  
del producto celular resultante.

#### Ejemplo 9.

25 La tanda patrón del Ejemplo 1 fue formulada de nue

vo reemplazando el poli(propilenglicol) por poli(etilenglicol) sobre una misma base ponderal.

Ejemplo 10.

5 Una porción de 50 partes de la tanda patrón descrita en el Ejemplo 9 fue pasada dentro de una copa de papel revestido con material plástico de doscientas treinta y seis mililitros. Se pesan dentro de la copa 1,0 partes de 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotriazina y 1,0 partes de una solución al 65% de 2-etilhexoato de potasio en poli(oxipropileno) que tiene un índice de hidroxilo de 425. La agitación durante dos minutos a 10 500 rpm utilizando un mezclador malteado es seguida por reemplazamiento del fluorocarbono volatilizado. Se añadieron de una sola vez 100 partes de polimetilen-polifenileno-poliisocianato. La mezcla en reacción fue mezclada durante 10 segundos a 2000 rpm con un mezclador malteado. La masa resultante fue vertida luego en una caja de cartón de 200 x 200 x 150 mm y se dejó expandir 15 libremente. Los tiempos de cremado, subida, gelificación y ausencia de pegajosidad fueron respectivamente 20 de 14, 27, 46 y 120 segundos.

Ejemplo 11.

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10 reemplazando

zando las 1,0 partes de una solución al 65% de 2-etilhexoato de potasio en poli(oxipropileno) que tenía un índice de hidroxilo de 425, por 0,90 gramos de una solución al 65% en peso de 2-etilhexoato de sodio en poli(oxipropileno) que tenía un índice de hidroxilo de 425. Los tiempos de cremado, subida, gelificación y ausencia de pegajosidad fueron respectivamente de 14, 21, 47 y 125 segundos respectivamente.

10            Ejemplo 12.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 10 reemplazando 1,0 partes de una solución al 65% de 2-etilhexoato de potasio en poli(oxipropileno) que tenía un índice de hidroxilo de 425, por 1,8 partes de una solución al 65% de oleato de potasio en poli(oxipropileno) que tenía un índice de hidroxilo de 425. Los tiempos de cremado, subida, gelificación y ausencia de pegajosidad fueron respectivamente de 15, 30, 49 y 130 segundos.

La finalidad de los Ejemplos precedentes fue la de demostrar que el hecho de reemplazar el 2-etilhexoato de potasio por jabones cáusticos similares a niveles equimolares da como resultado rendimientos similares.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 9 de Abril de 1975, bajo el N° 566.289, se acoge a los beneficios del artí-

culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1ª.- Un procedimiento para preparar un poliuretano celular rígido que comprende hacer reaccionar un polialcohileno-poliol que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo con un isocianato polifuncional orgánico, llevándose a cabo dicha reacción en la presencia de por lo menos un miembro del grupo que consiste en 1,3,5-

20

-tris-(N,N-dialcohilaminoalcohil)-hexahidrotriazina, y 2,4,6-tris-(N,N-dialcohilaminoalcohil)-fenoles y sus aductos con óxido de alcohileno, y por lo menos un miembro del grupo que consiste en los ácidos carboxílicos

25

que tienen de 2 a 19 átomos de carbono y las sales de

metales alcalinos de los mismos.

2ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIURETANO CELULAR RIGIDO.

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

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

Madrid, 12. NOV. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

