

442031



PATENTE DE INVENCION

Le A 15 946-Sp.

Int. Cl. ² _____	C08G
-----------------------------	------

Memoria Descriptiva

sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
ESTERES DE POLIETER CONTENIENDO GRUPOS HIDROXILO

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Los bis- β -hidroxialquiliéteres de bisfenoles halogenados ya son conocidos como componentes hidroxilados para la obtención de materiales sintéticos ignífugos. Estos biséteres son resinas sólidas cristalinas o vídriosas. También se

5

POOR
QUALITY



conocen los ésteres de estos éteres con ácidos dicarboxílicos y se han empleado para la obtención de materiales ignífugos. Así, en la patente canadiense 663.542 se describe, por ejemplo, la obtención de un éster por esterificación de bis- β -hidroxietildibromobisfenol y 1,2-propilenglicol con una mezcla de anhídrido de ácido ftálico y anhídrido de ácido maléico. Este éster contiene un 25,2% de bromo y representa, a temperatura ambiente, una resina dura como vidrio. Para la obtención de los materiales sintéticos de poliuretano y polisocianurato es sin embargo ventajoso que los componentes de partida sean líquidos y de baja viscosidad para que el preparado de espumación se puede colar.

Como componente de baja viscosidad y buena compatibilidad para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano y polisocianurato se emplean desde hace tiempo, con ventaja, los poliéteres que contienen grupos hidroxilo libres, tales como, por ejemplo, polietilenglicol ó polipropilenglicol. También los poliéteres de bisfenoles, conteniendo grupos hidroxilo, son conocidos. De la publicación alemana DOS 2.232.540 se desprende, sin embargo, que los poliéteres de bisfenoles halogenados no se pueden obtener bajo las condiciones de fabricación usuales en la industria. El tratamiento de bisfenoles altamente halogenados con óxidos alquilénicos, especialmente de tetrabromobisfenol, conduce, también al emplear un exceso de óxido alquilénico, solo a los biséteres de la clase arriba mencionada.

Resulta evidente el disolver estos biséteres en los polialquilenglicoles de baja viscosidad para incorporar estos biséteres, como portadores de halógeno, en el preparado de espumación para la obtención de materiales es-



pumables de difícil inflamación. La capacidad de disolución de estos biséteres en tales compuestos hidróxilo es sin embargo muy mala. De las soluciones, que contienen los éteres en las concentraciones necesariamente altas, cristalizan los éteres después de breve tiempo, o bien la solución solidifica a una pulpa cristalina sólida que ya no se puede colar. Sin embargo, según la publicación alemana DOS 2.232.540, se pueden obtener derivados de poliéter de los bisfenoles halogenados de baja viscosidad y colables. Para ello se procede preparando, primeramente, en forma en sí conocida los poliéteres de bisfenoles libres de halógeno conteniendo grupos hidroxilo que entonces, ulteriormente, se halogenan mediante tratamiento con halógeno elemental, especialmente bromo. Los poliéteres así obtenidos tienen una consistencia colable y los materiales espumados obtenidos con ellos, especialmente los materiales espumados de poliisocianurato tienen un excelente comportamiento contra la inflamación. Presentan, sin embargo, la desventaja de que tienden a fragilizar superficialmente y presentan una mala adherencia en capas de cobertura. Además, la forma del procedimiento según la mencionada publicación alemana resulta complicada en la práctica debido a que la polieterización y la halogenación representan dos reacciones totalmente distintas que, en cada caso, exigen disposiciones aparativas especiales y, por lo tanto, se han de realizar en dos instalaciones de producción independientes. El elevado coste de los aparatos (el empleo de materiales resistentes a la corrosión, por ejemplo, de aceros especiales, etc) en la halogenación exige, en el interés de un aprovechamiento lo mas bueno posible de la reacción, el lograr un grado de halogenación lo mas alto posible. Por lo

5

10

15

20

25

30



5 tanto, para la obtención de un material sintético halogenado, de difícil combustión, o de un producto previo, es mas racional partir de un producto de partida halogenado que halogenar el material sintético terminado, o bien el producto previo, ulteriormente a un grado de halogenación correspondiente mas reducido.

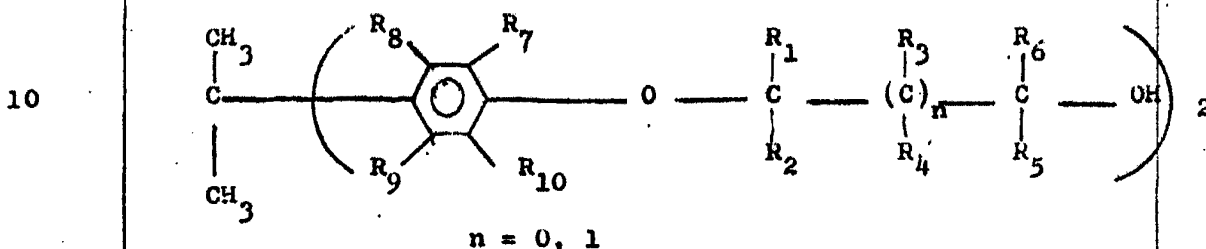
10 Se ha descubierto que la obtención de un producto de partida de baja viscosidad, conteniendo grupos halógeno e hidroxilo, para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano y poliisocianurato ignifugos, se puede lograr en forma industrialmente especialmente sencilla, donde sorprendentemente los materiales espumados de isocianurato obtenidos con este producto de partida no presenta ninguna fragilización y tienen una buena adhesión en capas de
15 cobertura (véase el ejemplo 9). Según la presente invención se parte de los halogenobisfenol-bis-,³ -hidroxialquiléteres, obtenibles en la forma usual, y estos se esterifican con un ácido di- o policarboxílico en presencia de un exceso de un di- o polialquilenglicol. Además, se ha demostrado que no es
20 necesario preparar independientemente el biséter ni aislarlo en sustancia. Para simplificar la obtención de los productos de la presente invención se puede proceder disolviendo un bisfenol, halogenado en el núcleo, en un di- o polialquilenglicol, después, alcoxilando los grupos fenolizados del bisfenol mediante adición de un óxido alquilénico a temperatura
25 mas elevada y despues esterificando la mezcla así obtenida de biséteres y polialquilenglicol. Los nuevos poliéteres, así obtenidos, pueden contener un 50% y mas de bisfenol-biséter halogenado (en enlace químico). Los productos tienen baja
30 viscosidad y presentan, según la cantidad del exceso de polial-



quilenglicol empleado, índices hidroxilo en la zona entre unos 100 y 300.

Objeto de la invención son poliéteres que contienen grupos hidróxilo con un índice de acidez de 0 - 5, preferentemente 0 - 1 y un índice hidróxilo entre 100 - 300, preferentemente 150 - 250, que se obtienen por esterificación de

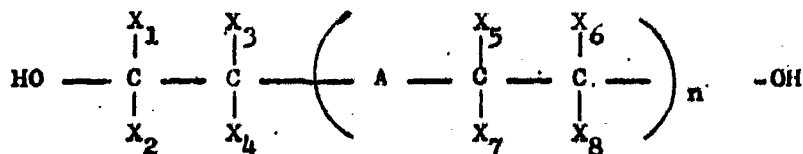
a) bishidroxiálquiléteres de 2,2-difenilolpropanos halogenados, de fórmula general



donde R₁ a R₆ significan H, C₁-C₄-alquilo, preferentemente H, CH₃ y R₇ a R₁₀ significan H, C₁-C₄-alquilo, halógeno, preferentemente H, Br, CH₃ y donde como mínimo uno de los restos R₁ a R₁₀ deberá ser un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de bromo, con

b) ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, alifáticos y/o aromáticos, en presencia de

c) dialcoholes de la siguiente fórmula



donde X₁ a X₈ significan H, C₁-C₄-alquilo, preferentemente H, CH₃, n significa 1 - 10 y A representa O, S.

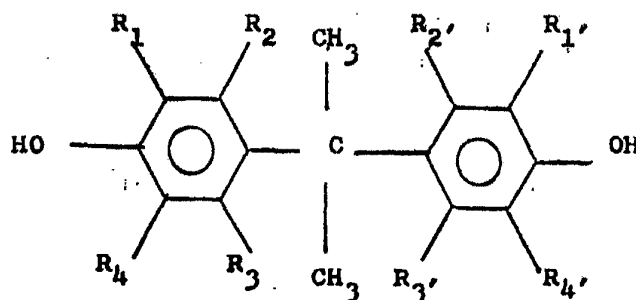
Los productos obtenidos según la presente invención mantienen, a pesar de su alto contenido en bisfenol-bisésteres de alto punto de fusión, su consistencia líquida, también al almacenar a temperaturas bajas. Esto resulta especialmente



sorprendente ya que, debido al alto exceso en hidróxilo, en la esterificación habría que contar con que una parte del biséter se presentase en forma sin esterificar o semi-esterificado y, por lo tanto, estuviese dada la posibilidad de una separación cristalina de los componentes no ó semi-esterificados.

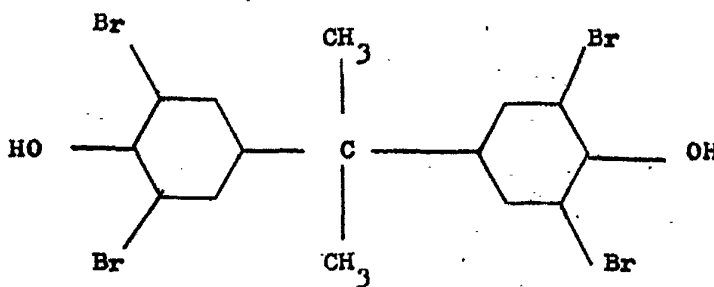
Los ésteres de poliéter de la presente invención muestran, por regla general, una viscosidad de 10 - 200 Poise/25°C, preferentemente de 20 - 100 Poise/25°C.

Como producto de partida para los ésteres de poliéter de la presente invención entran en consideración los bisfenoles de la siguiente estructura



donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3'$ y R_4' significan H, C_1-C_4 alquilo, preferentemente H, CH_2, C_2H_5 , halógeno, preferentemente Cl, Br, donde como mínimo un R es halógeno.

Como producto de partida se emplea preferentemente tetrabromobisfenol de fórmula



Además entran en consideración el tetra-



clorobisfenol o dibromobisfenol como sustancia de partida para la obtención de los productos reivindicados según la presente invención.

5 Estos bisfenoles se pueden alcoxilar directamente (y esterificar a continuación) directamente, según la variante descrita del procedimiento, en soluciones con polialquilenglicoles. Aquí se pueden emplear los óxidos alquilénicos mencionados mas adelante. Como catalizadores en la alco-

10 xilación en la solución de polialquilenglicol se pueden emplear sustancias de reacción alcalina tales como, por ejemplo, NaOH, KOH, metilato sódico, fenolato sódico, acetato potásico, carbonato potásico, etc. La alcoxilación se puede realizar a temperaturas de 80 - 180°C, preferentemente a 110 - 140°C, en forma en si conocida.

15 Como bisfenol-bis-ésteres que se pueden emplear como componentes de partida para la esterificación sean mencionadas las sustancias, que se pueden obtener por reacción de bisfenoles halogenados con, por ejemplo, óxido etilénico, óxido 1,2-propilénico, epiclohidrina, óxido 1,2-

20 butilénico ó 3-hidroximetil-3-etiloxetano. La alcoxilación para la obtención de los bisésteres se pueden realizar, en lugar de con los óxidos alquilénicos, también con carbonatos alquilénicos en forma en si conocida. Como carbonatos entran en consideración: carbonato glicerínico.

25 Como ácidos para la esterificación según la presente invención de los bisésteres entran en consideración los ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido diglicólico, ácido tiodiglicólico,

30 ácido maléico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido ciclohexan-

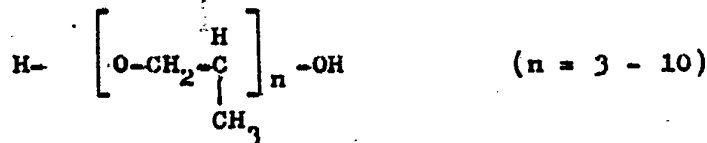


dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilentetra-
hidroftálico, ácido endometilhexaclorotetrahidroftálico (áci-
do HET), ácido orto-, iso-, tereftálico, ácido tetracloroftá-
lico, ácido tetrabromoftálico, ácido trimelítico. En lugar de
los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la
obtención de los poliésteres los correspondientes anhídridos
de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de
ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas.

Como dialcoholes de la fórmula general
indicada entran especialmente en consideración: el dietilen-
glicol, los polietilenglicoles de fórmula



así como tiodiglicol, bis-β-hidroxiethylsulfona, así como los
poliésteres y politioésteres mencionados mas adelante, además,
dipropilenglicol y polipropilenglicol de fórmula



Además de los dioles mencionados se pue-
den emplear en la esterificación también hasta 20 moles-% de
monocuilenglicoles, tales como, por ejemplo, etilenglicol,
1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, neopentilglicol, α-
clorohidrina. La esterificación se efectúa por regla general
a temperaturas de 120 - 200°C, preferentemente a 160 - 180°C,
bajo introducción de gases inertes a presión normal y/o en
vacío.

Se pueden agregar catalizadores de este-
rificación, tales como ácido toluenosulfónico, litargirio,
óxido de estaño dibutílico, trióxido de antimonio, sales y
alcoholatos del titanio. En la esterificación se pueden em-



plear disolventes como agentes de arrastre azeotrópicos, pero en la esterificación se da sin embargo preferencia a la ausencia de disolventes.

5 Después de la esterificación quedan, a pesar del elevado exceso en glicol, frecuentemente aún un reducido índice de acidez que, al seguir calentando bajo las condiciones de esterificación, ya no desaparece. En los casos donde estos índices de acidez residuales, que generalmente se encuentran por debajo de 10, perturban la ulterior elaboración de los ésteres, el índice de acidez se puede eliminar totalmente mediante tratamiento del éster con óxidos alquílicos a temperaturas de 100 - 150°C, preferentemente a 120 - 130°C.

10 Los ésteres de poliéster obtenidos según la presente invención son valiosos productos de partida para la obtención de materiales sintéticos a base de isocianato, especialmente para la obtención de materiales espumados de isocianurato ignífugos, con excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la inflamación.

15 Como componentes de partida, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 20 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, estilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatome- 25 til-diclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente 30



US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluidendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilén-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilén-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina.formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138) poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 11.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos urea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente



5 alemana 1.101.394, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372), así
como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos
obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se
describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los polii-
socianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen,
por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956,
en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688,
los productos de reacción de los isocianatos arriba menciona-
dos con acetales según la patente alemana 1.072.385, los polii-
10 socianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según
la patente US 3.455.883.

15 Asimismo es posible emplear los residuos
de destilación que contienen grupos isocianato y que se ob-
tienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso
de disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes
mencionados. Además, es posible emplear mezclas arbitrarias
de los poliisocianatos antes mencionados.

20 Con especial preferencia se emplean, por
regla general los poliisocianatos industrialmente de fácil
obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato,
así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"),
polifenil.polimetilenoisocianatos, tal y como se obtienen
por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgena-
ción ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen
25 grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alifanato, grupos
isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos
modificados").

30 Según la presente invención, como agente
de propulsión se emplea agua y/o sustancias orgánicas fácil-
mente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran



5 en consideración por ejemplo, acetona, acetato de etilo,
alcanos halógeno-sustituídos tales como cloruro metilénico,
clorformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, mono-
fluortriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluorme-
10 tan, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto
propulsor se puede lograr también mediante adición de compues-
tos que se descompongan a temperaturas superiores a la tem-
peratura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de
nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoiso-
butironitrilo. Otros ejemplos de agente de propulsión, así
como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión
se describen en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado
por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por
ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

15 Como catalizadores se emplean en las reac-
ciones de polimerización aquellos compuestos que ya a tempe-
ratura ambiente inician una reacción de polimerización del
grupo NCO. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en
la patente francesa 1.441.565, en las patentes belgas
20 723.153 y 723.152 y en la patente alemana 1.112.285.

Tales catalizadores son especialmente
las bases de Mannich, mono- o polinucleares, de fenoles con-
densables en caso dado, sustituidos por restos alquilo, arilo
o aralquilo, compuestos oxo y aminas secundarias, especial-
25 mente aquellas en las cuales como compuestos oxo se ha emplea-
do formaldehído y como amina secundaria dimetilamina. Por lo
general se forman en los materiales espumados, según análisis
espectroscópicos de infrarrojo, según las condiciones; en
especial en dependencia de la temperatura de reacción, unas
30 proporciones más o menos altas de estructuras carbodiimida.



Otros catalizadores adecuados son las sales alcalinas o bien alcalino-térreas de ácidos carboxílicos y fenoles. La cantidad de catalizador de polimerización se determina esencialmente por la clase (y en caso dado la basicidad) del catalizador; se puede emplear entre un 0,1 y 100% en peso, preferentemente entre un 0,3 y 25 % en peso de componente catalizador, referido al componente isocianato.

Según la presente invención entran en consideración para la reacción de poliuretano los catalizadores usuales, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza.biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butan-diamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, son, por ejemplo, trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénidos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilamino-metil-tetrametil-disiloxano.

Según la presente invención se pueden em-



plear también como catalizadores, los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño.(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales dialquilestánicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo, diacetato dibutilestánico, dialaurato dibutilestánico, maleato dibutilestánico ó diacetato dioctilestánico.

Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en *Kunststoff.Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

Los catalizadores se emplean, por regla general, en una cantidad entre unos 0,001 y 10% en peso, referido al nuevo compuesto y a los compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, mencionados a continuación con un peso molecular de 62 a 10.000.

Según la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oleica o dia-



tanolamina ácido esteárico. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmétanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris.cloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

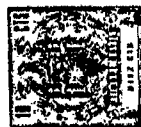
Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias



inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungicida y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Componentes de partida a emplear según la presente invención son, además, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidróxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidróxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxí-



lidos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxí-
licos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos poli-
carboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifá-
tica, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sus-
tituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insa-
turados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaí-
co, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido
trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico,
anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftá-
lico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico,
ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, tales como
ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monó-
meros, tereftalatos de dimetilo, tereftalato de bis.glicol.

Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejem-
plo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilengli-
col-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopen-
tilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohe-
xano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano,
hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetilolletano,
pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico,
además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,
polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, di-
butilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden
mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final.
También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas,
por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos,
por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico.

También los poliésteres que llevan como
mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos



hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahydrofurano, óxido estirénico o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina.

Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucresa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938.

Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90% en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéster) grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.965, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehido, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

Como pliacetales entran en consideración,



por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxotoluidil-difenil-metilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o ureas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders.Frisch, Interscience Publishers, New York, Londo, tomo I, 1962, páginas 32.42 y



Los componentes de reacción se han reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1.966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.

Una comprobación espectroscópica por infrarrojo de los materiales espumados obtenidos según la presente invención demuestra altos porcentajes de anillos isocianurato, además de reducidas agrupaciones de carbodiimida, si se cuidó de la polimerización del poliisocianato.

Los materiales espumados obtenidos según la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, como material aislante en la industria de la construcción o para el sector industrial o como material de construcción, así como en la industria del mueble.

Los ésteres de éter de la presente invención se pueden emplear, además, como productos de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano celulares y homogéneos que, a su vez, se pueden utilizar, por ejemplo, para recubrimientos, aislamientos o para lacados.

Ensayos comparativos

1. Ensayos de disolución con tetrabromobisfenol-bis-hidroxietil-éter.

a) 50 partes en peso del éter se disuelven en 50 partes en



5 peso de trietilenglicol mediante calentamiento. El contenido en bromo de la solución asciende aproximadamente a un 25%. El índice hidroxilo de la solución es de 464. Al enfriar a temperatura ambiente solidifica la solución a unapasta de cristal rígida.

10 b) 50 partes del éter mencionado se disuelven en 50 partes en peso de polietilenglicol (peso molecular 400). Con un contenido en bromo de aproximadamente un 25% asciende el índice hidroxilo de la mezcla a 218. Al enfriar a 20°C solidifica la solución en forma cristalina.

15 c) 50 partes en peso del éter arriba mencionado se disuelven en 50 partes en peso de un éster que contiene grupos hidroxilo. El éster se había obtenido por condensación de 2 moles de ácido adípico con 3 moles de trietilenglicol. Con un contenido en bromo de aproximadamente un 25% asciende el índice hidroxilo de la solución a 175. Al enfriar a temperatura ambiente solidifica bajo calor la solución en forma cristalina.

EJEMPLO 1

20 1150 partes en peso de bis- β -hidroxietil-tetrabromobisfenol, 750 partes en peso de trietilenglicol, así como 403 partes en peso de ácido adípico, se calientan junto con 2 partes en peso de tetrabutolato de titanio bajo agitación e introducción de nitrógeno en un aparato de esterificación usual durante 19 horas a 170°C. El índice de acidez cae, 25 después de un tiempo de condensación de 15 horas, a un valor de 3,5 mg KOH/g y ya no sigue bajando mas. La mezcla de reacción se enfría a 120 - 125°C y mediante introducción de óxido etilénico se lleva en el transcurso de 6 horas a un índice de acidez de cero. Para retirar el óxido etilénico no 30 reaccionado, disuelto, se agita la mezcla de reacción, a



continuación, aún durante una hora a 80 - 100°C en vacío.

Se obtienen 2180 partes en peso de un aceite teñido de marrón. El contenido en tetrabromobisfenol-biséter del producto asciende por lo tanto aproximadamente a un 52%.

El producto tiene los siguientes datos analíticos:

Viscosidad: 66 p/25°C

Índice OH: 195

Contenido en bromo: 23,5 - 25,4% en peso

El producto mantiene su consistencia líquida también al almacenar a 0 - 10°C.

EJEMPLO 2

1150 partes en peso de tetrabromobisfenil-biséter, 750 partes en peso de trietilenglicol, 520 partes en peso de ácido adípico, 18,5 partes en peso de anhídrido de ácido maléico así como 2 partes en peso de tetrabutylato de titanio se calientan, como descrito en el ejemplo 1, durante 24 horas a 170°C. Después ascienden el índice de acidez del producto de esterificación a 4. Mediante tratamiento con óxido etilénico se lleva el producto a 130°C a un índice de acidez de 0.

Se obtienen 2310 partes en peso de un aceite viscoso, marrón, que tiene las siguientes características:

Viscosidad: 140 p/25°C

Contenido en bromo: 24,0 - 24,1 %

Índice OH= 150 - 151

El producto se mantiene líquido, también después de enfriar.



EJEMPLO 3

1150 partes en peso de tetrabromobisfenol
biséter, 750 partes en peso de trietilenglicol, 420 partes en
peso de ácido tetrahidroftálico, así como 2 partes en peso
de tetrabutylato de titanio se calientan en la forma descrita
durante 24 horas a 170°C, con lo que el índice de acidez cae
a 4. El producto de reacción se enfría a 125°C. A continua-
ción se introduce óxido etilénico durante varias horas con
lo que el índice de acidez baja hasta 0. Para retirar el óxido
etilénico no reaccionado se calienta la mezcla de esterifica-
ción durante 1 hora a 120°C en vacío. El éster representa un
aceite teñido de marrón, que, tampoco después de reposar du-
rante largo tiempo a temperaturas bajas, presenta fenómenos
de cristalización. Características:

Viscosidad: 200 p/25°C

Contenido en bromo: 25,2 - 4 %

índice OH: 203

EJEMPLO 4

230 partes en peso de tetrabromobisfenol
biséter, 75 partes en peso de trietilenglicol, 100 partes en
peso de polietilenglicol (peso molecular 400), 73 partes de
ácido adípico y 1/2 parte en peso de tetrabutylato de titanio
se calientan a 160 - 167°C durante 21 horas como anteriorment-
e descrito. El índice de acidez del éster resultante ascien-
de a 2,3. La mezcla de reacción se trata ulteriormente a 118
- 102°C con óxido etilénico, con lo que desaparece el índice
de acidez.

Se obtienen 470 partes en peso de una
resina marrón oscura que tiene las siguientes características:

Viscosidad: 140 p/25°C



Contenido en bromo: 24,8 - 25%

Indice OH: 151 - 153

EJEMPLO 5

5 1896 partes en peso de tetrabromobisfenol
biséter, 1125 partes en peso de dietilenglicol y 1023 partes
en peso de ácido adípico se calientan bajo introducción de
nitrógeno durante 33 horas a 160°C. Después asciende el índice
de acidez del producto de esterificación a 5,4. La masa de
10 reacción se trata ulteriormente a 130°C con óxido etilénico
hasta que no se muestre ningún índice de acidez mas.

Se obtienen 3440 partes de un aceite
viscoso, marrón que tiene las siguientes características:

Viscosidad: 70 p/25°C

Contenido en bromo: 23,0 - 23,2%

15 Indice OH: 186 - 188

EJEMPLO 6

990 partes en peso de tetrabromobisfenol
se disuelven en 750 partes en peso de trietilenglicol bajo
20 adición de 2 partes en peso de fenolato sódico y bajo agita-
ción se calienta a 125°C. Después se introducen, en el plazo
de 7, 1/2 horas, 190 partes en peso de óxido etilénico a una
temperatura entre 125 y 130°C. Terminada la adición de óxido
etilénico se aplica vacío y la mezcla de reacción se mantiene
25 bajo agitación durante una hora a 125 + 130°C para retirar el
óxido etilénico sin reaccionar. La mezcla de reacción solidi-
fica al enfriar a una masa cristalina. Después se agregan,
a presión normal y a una temperatura de 110°C, 403 partes en
peso de ácido adípico y 2 partes en peso de tetrabutylato de
titanio. Bajo introducción de nitrógeno se calienta la mezcla
30 de reacción en una hora a 160°C, y se agita durante 4 horas a



esta temperatura. Se separan así por destilación 57 partes en peso de H₂O. Se aplica vacío y el calentamiento se continúa bajo una presión de 16 - 18 Torr, con lo que se disocian otras 20 partes en peso de agua. Se obtiene un aceite viscoso, teñido de amarillo claro, que tiene las siguientes características:

Viscosidad: 52 p/25°C

Contenido en bromo: 26,0%

Índice OH: 197 - 203

Índice de acidez: 1,2

EJEMPLO 7

Una mezcla de 66,7 partes en peso del poliéster del ejemplo 2, 33,3 partes en peso de una etilendiamina propoxilada con un índice OH de 650, 1 parte en peso de trietilamina y 25 partes en peso de triclorofluorometano se agita instensamente con 100 partes en peso de un 4,4'-difenilmetandiisocianato en bruto. El tiempo de fraguado asciende a 15 segundos. Se obtiene un material espumado de poliuretano que según DIN 4102 es "de inflamación normal" y que tiene un peso específico en bruto de 30 kg/m³, mientras los materiales espumados de igual clase, pero sin la adición de éster de poliéster de la presente invención demuestran ser "fácilmente inflamables".

EJEMPLO 8

Una mezcla de 30 partes en peso del éster de poliéster del ejemplo 4, 10 partes en peso de tricloroiso. propilfosfato, 3 partes en peso del aminopoliéster del ejemplo 7, 1 parte en peso de glicerina, 1 parte en peso del estabilizador del ejemplo 7, 1,5 partes en peso de una solución al 25% de acetato potásico en dietilenglicol y 22 partes en peso de triclorofluorometano se mezcla en una máquina de espumación



del tipo HK 500 de la firma Hennecke/Birlinghoven con 100 partes en peso de un prepolimero conteniendo grupos isocianato, que se ha obtenido de 95 partes en peso del isocianato del ejemplo 7 y 5 partes en peso de un polipropilenglicol con el índice OH 200. La mezcla de reacción se introduce durante 15 segundos en un molde de la superficie 1 x 1 m. El material espumado sube unos 50 cm y fragua después de 40 segundos.

El material espumado, que contiene principalmente grupos poliisocianurato, tiene un peso específico de 35 kg/m^3 y es, según DIN 4102, de "difícil inflamación". El bloque de material espumado se recorte a placas o semi-cuencos en bruto que se emplean como material amortiguador en la construcción y o bien para el aislamiento de tuberías.

EJEMPLO 9

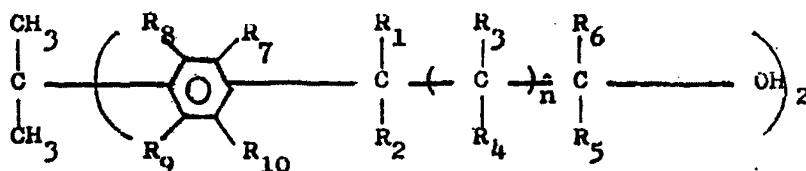
Se trabaja según el ejemplo 8; la cantidad de catalizador (solución de acetato potásico) se aumenta sin embargo a 2,0 partes en peso; además se agregan 0,5 partes en peso de tris(dimetilaminometil-)fenol. Esta formulación se elabora en una instalación de doble banda de transporte de la firma Hennecke/Birlinghoven, Siegkreis. Como capas de cobertura se emplean láminas de aluminio recubiertas de polietileno. El material espumado presenta una buena adhesión sobre la capa de cobertura. Las placas se emplean para el techado de edificios. Si en esta receta el éster de polieter se sustituye por un bisfenol-A-poliéter bromado según la publicación alemana DOS 2.232.540 (con igual contenido en bromo), el material espumado no se adhiere a las capas de cobertura ya que el material espumado es frágil en la superficie.

NOTA .-



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle 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 50 539.3, de fecha de 24 de octubre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE POLIETER CONTENIENDO GRUPOS HIDROXILO; caracterizándose por lo siguiente:

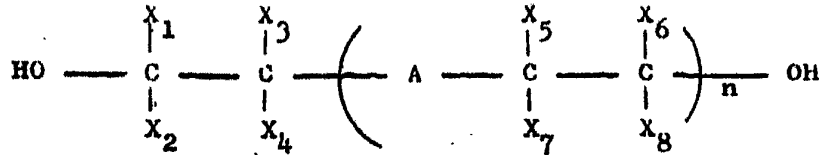
1º.- Procedimiento para la obtención de esteres de poliéter conteniendo grupos hidroxilo con un índice de acidez de 0 - 5, preferentemente 0 - 1, y un índice hidroxilo entre 100 - 300, preferentemente 150 - 250, caracterizado porque bishidroxiálquiltéres de 2,2-difenilolpropanos halogenados de fórmula general



donde n representa 0, 1, R₁ a R₆ significa H, C₁-C₄-alquilo, preferentemente H, CH₃, C₂H₅ y R₇ a R₁₀ significan H, C₁-C₄-alquilo, halógeno, preferentemente H, Br, CH₃, y donde como mínimo uno de los restos R₇ - R₁₀ ha de ser un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de bromo, se esterifican con ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, alifáticos



y/o aromáticos, en presencia de dialcoholes de la siguiente fórmula



Donde X₁ a X₈ significan H, C₁-C₄-alquilo, preferentemente H, CH₃, C₂H₅, n representa 1 - 10 y A significan O, S.

10 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la esterificación de los bis-β-hidroxi alquilhalogenobisfenoléteres con ácidos policarboxílicos se efectua en presencia de dialcoholes, en caso dado en presencia de catalizadores de esterificación, por calentamiento a temperaturas de 120 a 200°C, preferentemente a 140 - 170°C.

15 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque una solución de un bisfenol halogenado en el núcleo, en un dialcohol, se le agrega tanto de un óxido alquilénico, preferentemente óxido etilénico u óxido propilénico, en presencia de uno de los conocidos catalizadores de alcoxilación conocidos a temperaturas entre 20 80 y 180°C, preferentemente 110 - 140°C hasta que prácticamente se hayan eterado todos los grupos hidroxilo fenólicos y la mezcla así obtenida de bisfenoléter halogenado en el núcleo y polialquilenglicoles se esterifica con ácidos policarboxílicos, en caso dado en presencia de catalizadores 25 de esterificación, por calentamiento a temperaturas de 120 - 200°C, preferentemente 140 - 170°C, en caso dado bajo introducción de gases inertes y/o presión mas reducida.

30 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a - 3^a, caracterizado porque para obtener un contenido



en bromo de un 20 - 30%, se esterifican 1 mol de tetrabromo-bisfenol-bis- β -hidroxietiléter con 2 - 2,5 moles de ácido adípico en presencia de 3,0 - 3,5 moles de dietilenglicol.

5 5*.- Procedimiento según la reivindicación 1* - 3*, caracterizado porque para obtener con un contenido en bromo de un 20 - 30 % se esterifican de 1 mol de tetrabromobisfenol-bis- β -hidroxietiléter con 1,25 - 2,0 moles de ácido adípico en presencia de 2,5 - 3,0 moles de trietilenglicol.

10 6*.- Procedimiento para la obtención de esteres de poliéster conteniendo grupos hidróxilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1975

BAYER ANTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZALEZ FERRAZ Y LIZARRA
E. de Encargos L. G. G. Ferraz y Lizarra
[Handwritten signature]