

442032<sup>3</sup>

COPIA

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 16 054-Sp.

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES IGNIFUGAS CONTENIENDO GRUPOS HIDROXILO.

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

Los bis- $\beta$ -hidroxialquiléteres de bisfenoles halogenados ya son conocidos como componentes hidroxilo para la obtención de materiales sintéticos ignífugos. Estos biséteres son resinas sólidas cristalinas o vídriosas. También

se conocen los ésteres de estos éteres con ácidos dicarboxílicos y se han empleado para la obtención de materiales sintéticos ignífugos. Así, en la patente canadiense 663.542 se describe, por ejemplo, la obtención de un éster por esterificación de bis- $\beta$ -hidroxietildibromobisfenol y 1,2-propilenglicol con una mezcla de anhídrido de ácido ftálico y anhídrido de ácido maléico. Este éster contiene un 25,3 % de bromo y representa, a temperatura ambiente, una resina dura como vidrio. Para la obtención de los materiales sintéticos de poliuretano y poliisocianurato es sin embargo ventajoso que los componentes de partida sean líquidos y de baja viscosidad para que el preparado de espumación se pueda colar.

Como componente de baja viscosidad y buena compatibilidad para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano y poliisocianurato 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 condiciones de fabricación usuales en la industria. El tratamiento de bisfenoles altamente halogenados con óxidos alquilénicos, especialmente de tratabromobisfenol, 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 espumables de difícil inflamación. La capacidad de disolución de estos

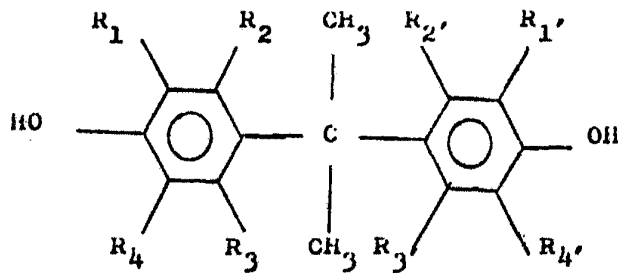
biséteres en tales compuestos hidroxilo es sin embargo muy mala. De las soluciones, que contienen los éteres en las concentraciones necesariamente altas, cristalizan los éteres después de breve tiempo, o bien la solución solidifica a una pulpa  
5 cristalina sólida que ya no se puede colar. Sin embargo, 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 su conocida los poliéteres de bisfenoles li-  
10 bres 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  
15 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  
20 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  
25 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 tanto, para la obtención de un material sintético halogenado, de difícil combustión, o de un producto previo, es mas  
30 racional partir de un producto de partida halogenado que ha-

logenar el material sintético terminado, o bien el producto previo, ulteriormente a un grado de halogenación correspondientemente mas reducido.

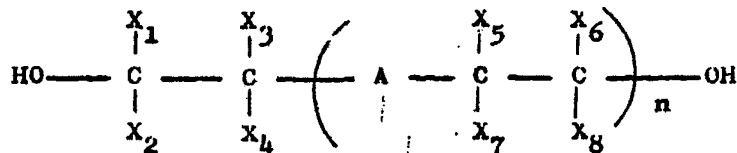
5 Se ha descubierto ahora que se pueden obtener productos previos para la obtención de materiales sintéticos ignifugos con buenas propiedades, en forma especialmente sencilla, si una solución de un bisfenol halogenado se trata en un poliéster de un ácido dicarboxílico, que contiene grupos hidroxilo, con un glicol bajo calor con un óxido alquilenico hasta que los grupos fenólicos libres prácticamente se  
10 hayan alcoxilado cuantitativamente. Los productos resultantes, que prácticamente no tienen ningún índice de acidez, representan unos aceites viscosos, colables, que también durante el almacenamiento a temperaturas bajas, se mantienen líquidos. Estos resulta especialmente sorprendente ya que, como se puede  
15 demostrar mas adelante en un ensayo comparativo, una composición de la misma composición en bruto, que se ha obtenido empleando bis- $\beta$ -hidroxialquilhalogeno-bisgenoléter preparado independientemente, al almacenar, debido a la cristalización del biséter, se transforma en una masa pastosa no colable.  
20 Según la presente invención se logra fácilmente obtener productos con índices de acidez  $< 1$ .

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, compuestos conteniendo grupos hidroxilo con un índice de acidez  $< 1$  y un índice hidróxilo de 150 - 300, preferentemente 180 - 250, obtenidos por mezcla de un 25 - 75 % en peso, preferentemente un 40 - 60 % en peso de un 2,2-difenilopropano halogenado de fórmula general

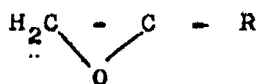
25



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 halógeno, preferentemente Cl, Br, o donde como mínimo un R es halógeno, con un 75 - 25% en peso, preferentemente un 60 - 40 % en peso de un poliéster, que lleva grupos hidroxilo obtenido de ácidos policarboxílicos saturados, insaturados o halogenados, alifáticos, y/o alicíclicos, y/o aromáticos, así como un exceso molar de dialcoholes de la siguiente fórmula



donde  $X_1$  a  $X_8$  significan H,  $C_1-C_4$ -alquilo, preferentemente H,  $CH_3, C_2H_5,$  n representa 1 - 10 y A significa O, S, y por ulterior alcoxilación de la mezcla mencionada con un óxido alquílico de fórmula



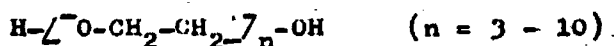
donde R significa H,  $CH_3, CH_2OH, CH_2Cl$  (Br);  $C_2H_5.$

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

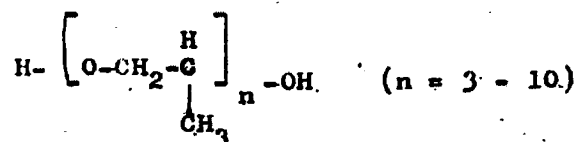
Como ácidos para la obtención de los poliésteres, que contienen grupos hidroxilo, entran en consideración los ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido

malónico, ácido succínico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacóico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido diclorosuccínico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido 4,5-dibromociclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido o-iso y tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido endometilénhexa-  
5 rotetrahidroftálico, ácido diglicólico, ácido tiodiglicólico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los  
10 correspondientes anhídridos de ácido carboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores. Los ácidos antes mencionados se pueden emplear individualmente o en mezcla para la obtención de los poliésteres.

Como polialcoholes para la esterificación con los ácidos dicarboxílicos entran en consideración, de la  
15 fórmula general mencionada, especialmente los compuestos de la clase siguiente:



Como ejemplo de estos sean mencionados dietilenglicol o trietilenglicol. Además, entran en  
20 consideración el x tiodiglicol, bis-β-hidroxietilsulfona, así como los poliésteres y politioéteres mencionados mas adelante, además, dipropilenglicol y polipropilenglicol de fórmula:



25 Además de los dioles mencionados se pueden emplear en la esterificación también hasta 20 moles-% de monoalquilenglicoles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, neopentilglicol, α -

cloro-hidrina. 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.

5 Se pueden agregar catalizadores de esterificación, tales como ácido toluenosulfónico, litargirio, óxido de estaño dibutílico, trióxido de antimonio, sales y alcoholes del titanio. En la esterificación se pueden emplear disolventes como agentes de arrastre azeotrópicos, pero en la esterificación se da sin embargo preferencia a la usencia de disolventes.

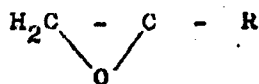
10 Por lo general debiera ser conveniente efectuar la esterificación hasta un índice de acidez lo mas reducido posible. Pero en determinados casos, por ejemplo, por razones de mejor compatibilidad con los bisfenoles a disolver en los poliésteres, pudiera ser ventajoso interrumpir la esterificación con un índice de acidez mas elevado y alcoxilar los grupos carboxilo libres, mas adelante, junto con los grupos de fenol libres del bisfenol a agregar.

20 Los poliésteres que contienen grupos hidroxido, así obtenidos, se mezclan con los bisfenoles halogenados, convenientemente por calentamiento, con lo que por lo general se presenta disolución. Aquí entran en consideración, como bisfenoles, preferentemente en tetrabromobisfenol, además, sin embargo, también dibromobisfenol o tetraclorobisfenol.

25 Las mezclas de bisfenol-poliéster son entonces alcoxiladas. La alcoxilación se puede realizar en forma en si conocida. Como catalizadores para la aceleración de la reacción se pueden emplear preferentemente sustancias de reacción alcalina, tales como, por ejemplo, NaOH, KOH, metilato

30

de sodio, fenolato de sodio, acetato potásico, carbonato potásico, etc. La alcoxilación se efectúa a temperaturas de 80 - 180°C, preferentemente a 110 - 130°C. Como óxidos alquilénicos entran en consideración aquellos de fórmula general



5 donde R significa H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>Cl (Br), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, por ejemplo, óxido etilénico, óxido 1,2-propilénico, epiclohidrina, u óxido 1,2-butilénico.

10 El punto de la alcoxilación se puede determinar fácilmente en los halogenobisfenoles, de reacción relativamente ácida, por titración de una muestra de la mezcla de reacción con lejía sódica según la forma en que se determina del índice de acidez.

15 Los compuestos 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 isocianato ignífugos, con excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la inflamación.

20 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, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 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-isocianato metil-ciclohexano

25

(Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente 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'-diisocinato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4'-triisocinato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina, formaldehído 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 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos 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 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 poliisocianatos 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 mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3.455.883.

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

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 fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

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

sideración por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluortri. clorometano, clorodifluormetano, diclorofluorometano, además  
5 butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros  
10 ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en el Kunstoff-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 reacciones de polimerización aquellos compuestos que ya a temperatura 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 723.153  
20 y 723.152 y en la patente alemana 1.112.285.

Tales catalizadores son especialmente las bases de Mannich, mono- o polinucleares, de fenoles condensables en caso dado, sustituidos por restos alquilo, arilo o aralquilo, compuestos oxo y aminas secundarias, especialmente  
25 aquellas en las cuales como compuestos oxo se ha empleado formaldehído y como amina secundaria dimetilamina. Por lo general se forman en los materiales espumados, según análisis espectroscopicos de infrarrojo, según las condiciones, en especial en dependencia de la temperatura de reacción, unas proporciones  
30 mas 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-diazabicyclo-(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-butanodiamina, 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, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, 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-dietilaminometil-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 y 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 oleico o

dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, 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 poliéter-siloxanos 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 fungies-  
tático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo  
y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en Kunsta  
toff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Hochtlen, Carl-  
5 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 contie-  
nen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respec-  
10 to a los isocianatos, con un peso molecular, por regla gene-  
ral, de 400 a 10.000. Entre estos se entienden, además de  
los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o  
grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxi-  
licos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 gru-  
15 pos hidróxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800  
a 10.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, poliésteres, poli-  
tioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como  
mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embar-  
go, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para  
20 la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidró-  
xilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los  
productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferente-  
mente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes,  
25 con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente biva-  
lentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear,  
en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los  
correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los  
correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alco-  
30 holes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos

pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

5 ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácido, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrico ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endimetilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos diméros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes pivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentarritra, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -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, tetrahydrofureno, óxido estirénico de  $BF_3$ , o por adición de estos peóxidos, 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 poliésteres de sucrosa, 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 poliésteres 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 poliésteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliésteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

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

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de



así como en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, Vieweg-Möchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1-966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

5 Como componentes de partida, a emplear en caso dado según la presente invención, entran también en consideración los compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato, con un peso molecular de 32 - 400. También en este caso se entienden los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino, y/o  
10 grupos tiol, y/o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos muestran, por regla general, 2 a 8 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos. Como ejemplos de estos compuestos sean mencionados:  
15 etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-  
20 metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso  
25 molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, dihidroximetil.hidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-amino-propano, ácido 4-hidroxi- ó amino-ftálico,  
30 ácido succínico, ácido adípico, hidrozina, N,N-dimetilhidra-

zina, 4,4'-diamino-difenilmetano.

Los componentes de reacción se han reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepólimerización o el procedimiento de semiprepólimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas por ejemplo, tal y como se describe 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 Höch-  
tlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 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 carbodimida, 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 compuestos 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.

EJEMPLO 1

Obtención del poliéster conteniendo grupos hidróxilo.

750 partes en peso de trietilenglicol se calientan bajo adición de 2 partes en peso de tetrabutylato de titanio con 403 partes en peso de ácido adípico durante 6 horas a 170°C, al mismo tiempo que se conduce N<sub>2</sub> a través.

5

El índice de acidez de la mezcla de reacción asciende a 47,5 mg KOH/g. A continuación se aplica un vacío de 20 Torr y la solución de reacción se calienta nuevamente durante 8 horas a 170°. Después de este periodo de tiempo el índice de acidez ha bajado a < 1.

10

A. (Ensayo comparativo)

A 50 partes en peso del poliéster conteniendo grupos hidroxilo, obtenido según el ejemplo 1, se agregan 50 partes en peso de bis-(β -hidroxietiltetrabromobisfenol-éter y bajo calor se disuelve a una solución clara. Al enfriar a temperatura ambiente se precipita después de algún tiempo el biséter de nuevo en forma finamente cristalina, la masa se vuelve pastosa y ya no se puede colar.

15

B. (Ulterior elaboración según la presente invención).

51,6 partes en peso del poliéster conteniendo grupos hidróxilo, obtenido según el ejemplo 1, se disuelven con 48,4 partes en peso de tetrabromobisfenol bajo calor y se calienta a 120°C. Después de agregar 2 g de fenolato sódico se introduce bajo fuerte agitación óxido etilénico hasta que en la titración de una muestra de la mezcla de reacción con solución 10-n de NaOH no se aprecie ningún consumo de alcalí mas. A continuación se calienta el producto de reacción aún durante 1 hora en vacío a 100°C para retirar el óxido etilénico sin reaccionar. Se obtiene un aceite teñido amarillento que tiene las siguientes características:

25

30

Contenido en bromo: 26,1 a 3 %

Índice hidroxilo: 199 - 200

Contenido en grupos fenólicos: < 0,1%.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 30 partes en peso del compuesto obtenido según el ejemplo 1B, 10 partes en peso de tricloroisopropilfosfato, 3 partes en peso de un aminopoli-éter (etilendiamina propoxilada con el índice OH 650), 1 parte en peso de glicerina, 1 parte en peso de un estabilizador de espuma, usual en el mercado, 1,5 partes en peso de una solución al 25% de acetato potásico en dietilenglicol y 22 partes en peso de triclorofluorometano se mezclan en una máquina de espumación del tipo K HK 500 de la firma Hennecke/Birlinghoven con 100 partes en peso de un prepolímero conteniendo grupos isocianato que se ha obtenido de 95 partes en peso de 4,4'-difenilmetanodisocianato en bruto 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 a 52 cm y fragua después de 45 segundos.

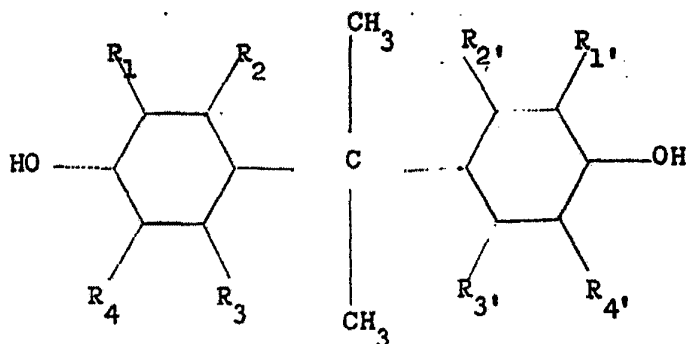
El material espumado, que lleva principalmente grupos poliisocianurato, tiene un peso específico de 34,7 kg/m<sup>3</sup> y es de "difícil inflamabilidad" según DIN 4102. El bloque de material espumado se puede emplear en forma de placas, semienvolturas en bruto, etc. como material amortiguador en la construcción, o bien para el aislamiento de tuberías.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 cons-

tar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con el nº P 24 50 540.6 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 por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES IGNIFUGAS CONTENIENDO GRUPOS HI-DROXILO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar composiciones ignífugas conteniendo grupos hidroxilo, con un índice de acidez < 1 y un índice hidroxilo de 150 - 300, preferentemente 180 - 250, caracterizado porque comprende las etapas de mezclar de un 25 - 75 % en peso, preferentemente un 40 - 60 % en peso, de un 2,2-difenilolpropano halogenado de fórmula general



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, halógeno, preferentemente Cl, Br, donde como mínimo un R es halógeno; con un 75 - 25 % en peso, preferentemente 60 - 40 % en peso, de un poliéster conteniendo grupos hidroxilo, obtenido de ácidos policarboxílicos saturados, insaturados o halogenados, alifáticos y/o alicíclicos y/o aromáticos; así como un exceso molar de dialcoholes de fórmula siguiente

