



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO 442.814	⑩ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 19.11.75.	

PATENTE DE INVENCION

⑤① PROPIEDAD ⑤② NUMERO 74.38109	⑤③ FECHA 20 de noviembre de 1.974	⑤④ PAIS FRANCIA
---------------------------------------	--------------------------------------	--------------------

⑤⑤ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤⑥ CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	⑤⑦ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

⑤⑧ TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESPUMAS DE GRAN RESISTENCIA AL FUEGO A BASE DE POLIMEROS.

⑦① SOLICITANTE (S)  
RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.

⑦② INVENTOR (ES)  
Yves BONIN, Ing.

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE  
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

PATENTE DE INVENCION

Ref. R 2222.

**42814**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESPUMAS CON BUENA RESISTENCIA AL FUEGO.

=====

*Solicitante:* RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22, avenue Montaigne, 75-París (8ème), Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar espumas con buena resistencia al fuego a base de nuevos polímeros preparados a partir de poliisocianatos y de poliepóxidos.

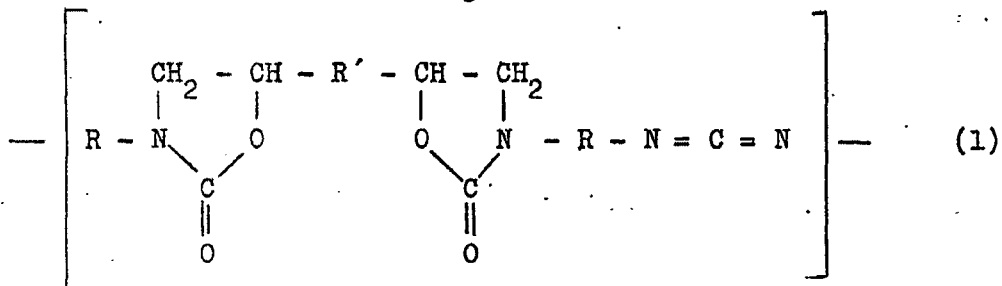
5

Se conoce ya el sistema de preparar polímeros

5            haciendo reaccionar poliisocianatos y poliepóxidos para obtener polioxazolidonas, operando en presencia de catalizadores apropiados como los halogenuros de amonio cuaternario, las aminas terciarias (Patentes americanas 3.020.262 y 3.313.747) ó los halogenuros de fosfonio (patente americana 3.694.406). La fabricación de espumas con ayuda de estas polioxazolidonas precisa de la adición de un agente porógeno (patentes americanas 3.242.108 y 3.673.128). Para reducir la friabilidad de las espumas y aumentar su resistencia al fuego, se ha pro-  
10            puesto fabricarlas con polioxazolidonas que comprenden cadenas de isocianatos en su molécula. Para ello, se hace reaccionar un compuesto de oxazolidona que comprende al menos dos funciones isocianatos con un isocianato en presencia de un catalizador apropiado (solicitud de patente francesa 72.04722, publicación nº 2.125.414). Las espumas obtenidas son de una calidad mejorada pero su preparación a partir de compuestos epóxidos de isocianatos implica la síntesis preliminar de la oxazolidona isocianato, y después su polimerización en isocianurato; es sin embargo necesaria la adición de  
15            un agente porógeno.  
20           

                 Según la presente invención se ha comprobado ahora que pueden fabricarse espumas no friables, de buena resistencia al fuego, en una sola etapa a partir de poliisocianatos y de poliepóxidos en ausencia del agente porógeno.

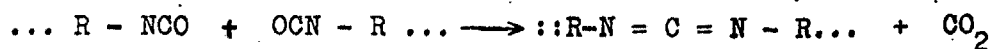
25            Estas espumas están constituidas por polímeros nuevos que comprenden esencialmente motivos recurrentes de fórmula:



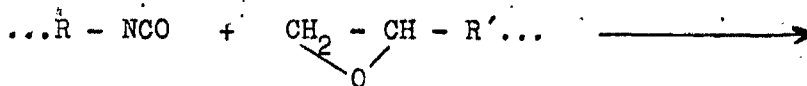
que comprenden una polioxazolidona y una cadena carbodiimida en las cuales R y R' idénticos ó diferentes, representan una cadena alifática, cicloalifática ó aromática, lineal ó ramificada.

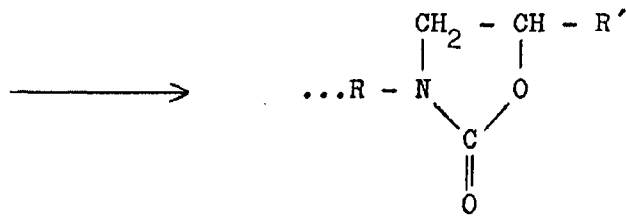
La invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de estas espumas que consiste en hacer reaccionar un diisocianato ó un poliisocianato con un diepóxido ó un poliepóxido en presencia de un catalizador de formación de carbodiimida a partir de isocianato y de un catalizador de formación de oxazolidona a partir de un epóxido y de un isocianato.

La reacción de formación de la cadena carbodiimida a partir de un isocianato, bajo la acción de catalizadores que se definirán mas adelante, se hacen según el esquema reaccional:



Para la formación de oxazolidona a partir de isocianato y de epóxido, el esquema reaccional es el siguiente:





Siendo exotérmica esta última reacción, se inicia la formación de la carbodiimida que se efectúa mas rápidamente sin que sea necesario calentar. El gas carbónico producido en el curso de la formación de la carbodiimida provoca la expansión de la masa reaccional. Así, sin aportación de energía exterior y sin adición de agente expansionante, puede prepararse la espuma en una sola etapa.

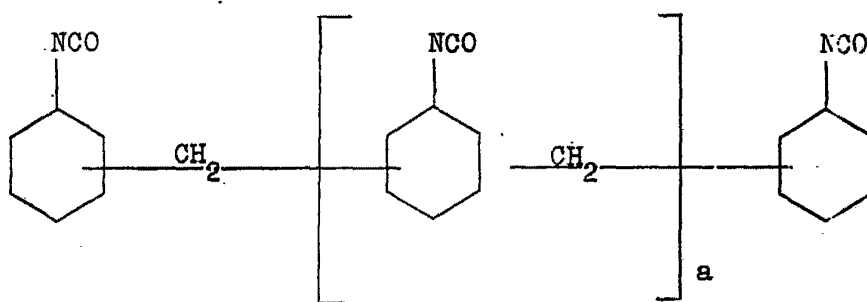
Para la preparación de los productos, puede utilizarse cualquier poliisocianato de estructura alifática, cicloalifática ó aromática cuya funcionalidad es igual ó superior a 2.

Puede escogerse un diisocianato entre los compuestos siguientes: diisocianato-1,6 hexano, diisocianato-2,4 tolueno, diisocianato-2,6 tolueno, diisocianato-1,3 y -1,4 bencenos, bis(isocianato-4 ciclohexil)-2,2 propano, bis(isocianato-4 ciclohexil)-metano, diisocianato-1,5 pentano, diisocianato-1,4 ciclohexano, bis(isocianato-4 fenil)metano, bis(isocianato-4 fenil)-2,2 propano, diisocianato-1,5 naftaleno. dimetil-3,3' diisocianato-4,4' bifenilo, bis(metil-3 isocianato-4 fenil) metano, diisocianato-4,4' difeniléter.

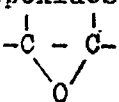
Un compuesto isocianato de funcionalidad superior a 2 puede ser un producto de adición de diisocianatos sobre polioles que tengan al menos 3 agrupamientos reactivos tales como la glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, etc. Ci

taremos igualmente el triisocianato-2,4,4' difeniléter, triisocianato-4,4',4'''-trifenilmetano, y los poliarilenos poliisocianatos ya mencionados.

5 Se emplean ventajosamente los poliarilenos poliisocianatos obtenidos a partir de los productos de condensación anilina - formaldehído y que poseen por fórmula media:



siendo a un número cuyo valor medio se halla comprendido entre 0,1 y 2.

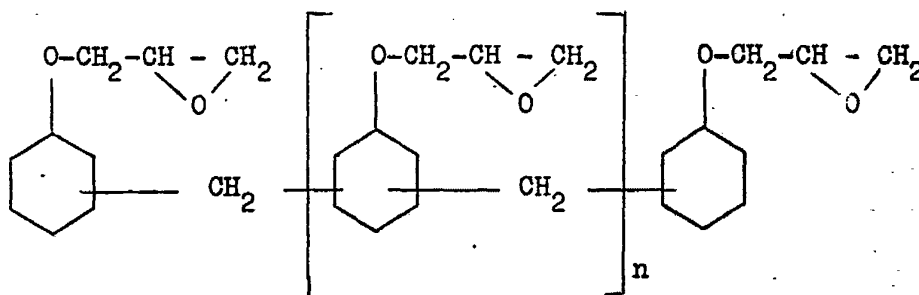
10 Los compuestos epóxidos empleados contienen al menos dos núcleos oxiranos  por molécula y pueden pertenecer a la serie alifática, cicloalifática, aromática.

Entre los diepóxidos, pueden citarse los productos que resultan de la epoxidación de diolefinas alifáticas ó cicloalifáticas como el diepoxibutano, el diepoxihexano, el dióxido de vinilciclohexeno, el dióxido de dicitlopentadieno. Conviene igualmente los ésteres glicólicos de ácidos policarboxílicos que pueden obtenerse por reacción de ácido policarboxílico en 15 epiclorhidrina ó la diclorhidrina de la glicerina en presencia de un álcali. Tales ésteres poliglicidílicos pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos -por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, 20

ácido pimélico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebáico, ó ácido linoléico, dimerizado ó trimerizado- y de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico-2,6 , ácido difenildicarboxílico-2,2' , bis(carboxi-4 fenil) éter de etileno glicol.

Conviene igualmente los éteres poliglicídicos obtenidos por interacción de un alcohol divalente ó polivalente y de epíclorhidrina ó de una sustancia análoga (por ejemplo diclorhidrina de la glicerina) en condiciones alcalinas ó, a título de variante, en presencia de un catalizador ácido con posterior tratamiento de un álcali. Entre estos alcoholes, pueden citarse dioles ó polioles tales como etileno-glicol, dietileno-glicol, trietileno-glicol, propano-diol-1,2 , propano-diol-1,3 , butano-diol-1,4 , pentano-diol-1,5 , hexano-diol-1,6 , cicloalcanos polihidroxiados, hexano-triol-2,4,6 , glicerina ó las N-aril dialcanolaminas, como N-fenil-dietanolamina. Se utilizan con preferencia éteres glicídicos de difenoles ó de polifenoles tales como resorcina, pirocatecol, hidroquinona, dihidroxi-1,4 naftaleno, dihidroxi-1,5 naftaleno, bis(hidroxi-4 fenil)metano, tetrahidroxifenil-1,1,2,2 etano, bis(hidroxi-4 fenil)metil-fenil-metano, los bis(hidroxi-4 fenil)tolil-metanos, dihidroxi-4,4' difenilo, bis(hidroxi-4 fenil)sulfona y en particular el bis(hidroxi-4 fenil)2,2 propano ó los productos de condensación de un fenol con un aldehído ó una cetona. En este último caso, se trata de resinas epoxi que comprenden dos ó varios agrupamientos epóxidos y eventualmente funciones hidroxilos libres. Entre éstas conviene muy particularmente las resinas epoxi preparadas a partir de polifenoles, comercializados bajo el nom-

bre de resinas Novolaques y que son productos de policondensación de un fenol con formol. Las resinas epoxi obtenidas se representan por la fórmula:



5 en la cual n posee un valor de 0 a 12.

Pueden eventualmente comprender hidroxilos libres, susceptibles de reaccionar con los isocianatos para formar una cadena de poliuretano.

10 Las cantidades de los compuestos isocianatos y epóxidos utilizadas deben ser tales que haya un exceso de agrupamientos isocianatos con relación a los agrupamientos epóxidos, en el caso en el que se utilice una resina epoxi que comprenda hidroxilos libres, deberá calcularse el exceso de isocianato con relación al conjunto de los grupos epóxidos e hidroxilos, dado que los isocianatos reaccionan con los hidroxilos para formar agrupamientos uretanos.

20 La relación entre el número de agrupamientos isocianatos y el número de agrupamientos epóxidos se halla comprendida entre 1,1 : 1 y 20 : 1 y con preferencia entre 1,2 : 1 a 10 : 1. Si la resina epoxi comprende hidroxilos libres, hace falta poner una cantidad suplementaria de compuestos isocianatos para tenerlo en cuenta. En este caso el polímero obtenido comprende a la vez cadenas carbodiimidooxazolidonas y cadenas uretanos.

El sistema catalítico comprende un catalizador de reacción del isocianato con el epóxido para formar la oxazolidona (compuesto A) y un catalizador de formación de carbodiimida (compuesto B). Los compuestos A son agentes alcalinos de naturalezas diversas. Pueden citarse con preferencia las aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas ó aromáticas tales como la trimetilamina, trietilamina, tributilamina, polialquilenos poliaminas como diheximetilenotriamina permetilada, N,N-dimetilanilina, N,N-dialquil piperazinas como N,N-dimetil piperazina, diaza-1,4 biciclo (2,2,2)-octano mas corrientemente denominada trietilen diamina. Los halogenuros de amonio cuaternarios, como los bromuros y los cloruros de tetraalquil y/ó aril amonio, pueden convenir también así como los alcoholatos de litio, de potasio ó de sodio. Esta enumeración no es limitativa y se puede también utilizar cualquier otro agente conocido para provocar la condensación de una función isocianato con un epóxido en un ciclo oxazolidona. La cantidad del compuesto utilizada es de 0,1 a 10 % y con preferencia de 0,5 a 5 % de la suma de los pesos del compuesto isocianato y del compuesto epóxido.

Los compuestos B, catalizadores de formación de los grupos carbodiimidas, pueden ser fosfolinas ó fosfolidinas así como sus sulfuros y sus óxidos. La acción de tales compuestos se halla contenida, en particular, en las patentes americanas números 2.853.518 y 2.853.473.

Entre otros compuestos, pueden citarse fenil-1 fosfolina-3 ó fenil- fosfolidina, metil-3 fenil-1 fosfolina-3 ó metil-3 fenil-1 fosfolidina y mas generalmente las fosfolinas y fosfolidinas alquil sustituidas así como sus óxidos. Pueden también utilizarse otros productos como por ejemplo

5 tris(di-alcanolamina)-2,4,6 triazinas cuya actividad catalítica en la formación de carbodiimida es conocida según la patente americana 3.645.923. La cantidad de catalizador puede variar de 0,01 a 10 % en peso del compuesto isocianato y con preferencia de 1 a 5 %.

10 Los compuestos A y B se agregan a la mezcla del compuesto isocianato y del compuesto epóxido bien sea en estado puro, ó bien en forma de solución en un disolvente apropiado, como por ejemplo etileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfotriamida.

15 Para la preparación de las espumas, pueden utilizarse coadyuvantes conocidos por su actividad tensioactiva que facilita la formación de células regulares. Entre éstos, pueden escogerse los productos a base de siliconas, por ejemplo los copolímeros de polioles y de silanoles como los productos de condensación de polioxietileno glicoles ó de polioxipropileno glicoles con los disilanoles ó los trisilanoles. Puede también agregarse en el curso de la preparación de la mezcla un agente turgente porógeno tal como un hidrocarburo volátil como el butano ó el pentano, los hidrocarburos halogenados como el trifluoroclorometano, el diclorodifluorometano, los clorofluoroetanos. Con el mismo fin, puede utilizarse una pequeña cantidad de agua que libera gas carbónico reaccionando con los agrupamientos isocianatos. Esta adición de agente porógeno no es indispensable si se hace reaccionar un exceso importante de diisocianato ó de poliisocianato con relación al epóxido puesto que en este caso la cantidad de gas carbónico producida por la reacción es suficiente para asegurar la formación de la espuma. Pero si se desea obtener una

20

25

30

espuma mas ligera ó una expansión mas rápida, puede resultar ventajosa la adición de un agente turgente.

Los ejemplos de preparación de espuma, que siguen, se han realizado en un aparato que se denominará expansómetro en el texto y que permite determinar la presión de espumeo en el curso de la expansión y la altura de la espuma.

Este aparato está constituido esencialmente por un cilindro de eje vertical en el cual se forma la espuma y donde se mide en todo instante la presión desarrollada por ésta sobre la pared inferior flexible del cilindro unido a un registrador de presión. De este modo se conoce la presión máxima que se alcanza (PM) expresada en gramos/cm<sup>2</sup>. Se registra también la duración para alcanzar el punto de gel (DG), duración que corresponde al tiempo que transcurre entre la adición del sistema catalítico a la mezcla de los reactivos y el momento en que la presión aumenta bruscamente. La temperatura máxima ( $\theta$ ), expresada en grados centígrados, alcanzada en el curso de la formación de la espuma se mide por termopar.

La inflamabilidad de las espumas ha sido medida por la determinación del índice de oxígeno ó OI (Oxygen Index) con ayuda de un aparato de modelo MKM-JD 14, y según la prueba descrita en el Journal Fire and Flammability 2 pages 260 - 69 (Octubre 1971).

#### Ejemplo 1

En un recipiente de 700 cm<sup>3</sup>, se cargan 183,5 g. de un poliisocianato obtenido por fosgenación de una resina anilina formol (MDI) y con una dosificación 0,725 grupo ICO por 100 gramos y 20 gramos de una resina epoxi, denominada EPON

812, que es una resina derivada de un poliol cuyo equivalente epóxido es de 150 - 170 (esta equivalencia es el peso en gramos de la resina que corresponde a un grupo epoxi). Se agrega a continuación 2,5 gramos de un agente tensioactivo, copolímero silicona-glicol de escasa viscosidad, y después se homogeiniza la mezcla por una agitación enérgica. Se cue-  
la a continuación, conteniendo la agitación: 6 gramos de una solución al 33 % de trietileno diamina ó DABCO en el dipropi-  
leno glicol (compuesto A) y 12 gramos de una solución al 50%  
de óxido de fenil-1 metil-3 fosfolina-1 en hexametil fosfora-  
mida (compuesto B). Se cuele después rápidamente la mezcla  
obtenida en el expansómetro; se observa de inmediato la forma-  
ción progresiva pero rápida de la espuma.

Para esta operación, se poseen los valores siguientes:

DG : 2 minutos 10

θ : 110° C.

PM : 172 g/cm<sup>2</sup>

Se retira del aparato una mezcla rígida, cuya densidad (d) es de 0,029. Los poros son finos y están uniformemente repartidos en la masa. El estudio al espectrofotómetro infrarrojo IR 7 Beckmann muestra las bandas características carbodiimidias de 2140 cm<sup>-1</sup> y carbonilo oxazolidona de 1715 cm<sup>-1</sup>. En contacto con una llama, se produce un carbonamiento pero no inflamación. El índice de oxígeno medido 24 horas después de la formación de la espuma posee un valor de 20.

### Ejemplos 2 - 3

Se opera como con los mismos reactivos que los del ejemplo anterior pero el poliisocianato es una mezcla de di-

isocianato-tolueno-2,4 y -2,6/80-20 (TDI). Se obtienen los resultados siguientes:

Ej.	EPON 812	TDI	Compues to A	Compues to B	DG	PM	θ	d	OI
2	20 g	112g	2 g	12 g	1'38"	24	108	0,0142	23,5
3	id.	154g (1)	6 g	12 g	59"	161	105	0,0253	23,3

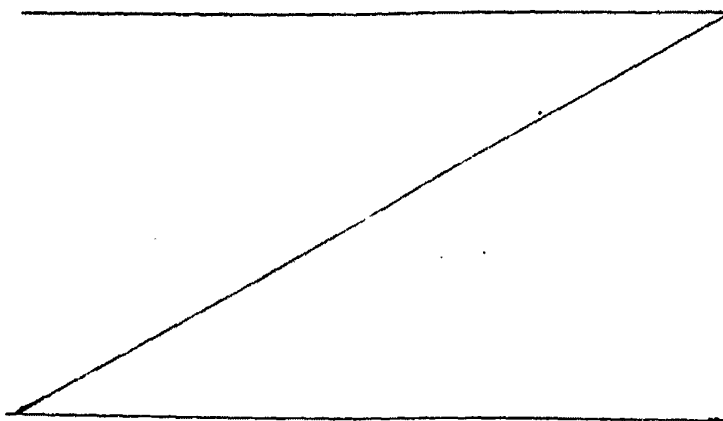
(1) se ha utilizado el producto bruto resultante de la fosge-  
nación de diamino toluenos.

5

Ejemplo 4 - 8.

Se han realizado con el poliisocianato del ejemplo 1 y una resina epoxi, comercializada bajo el nombre de DEN 431 que es un pluriéter-glicídico de resina NOVOLAQUE de índice epóxido 180. Para algunos, se ha reforzado la actividad porófora del CO<sub>2</sub> desprendido por la adición de trifluoroclorometano ó F 11.

10



Ej.	DEN 431	MDI	FIL	Compuesto A	Compuesto B	DG	PM	θ	d	OI
4	100	94,5	25	6 g	6 g	24"	141	145	0,0387	23,5
5	82,7	138,1	15	4 g	12 g	51"	178	105	0,0359	24,2
6	60	214,4	0	4 (1)	12 g	1'09	350	125	0,0440	25,5
7	20	180,6	0	4 (1)	12 g	1'50	116	98	0,029	26,3
8	14,4	193,4	0	6	6 g	3'26	106	114	0,0325	26,7

(1) solución de DABCO al 33 % en etileno glicol. Para los otros ejemplos las soluciones de DABCO y óxido de fenil-1 metil-3 fosfolina-1 son idénticas a las del ejemplo 1.

Ejemplos 9 - 13

Ej.	EPON 812	MDI	Compuesto A	Compuesto B	DG	PM	θ	d	OI
9	20 g	183,3	Et3N (1)	12 g(2)	12'	28	49	0,0216	23,7
10	20 g	183,3	Dimetilpi perazina (3)	12 g	11'	49	56	0,0214	23,6
11	20 g	186,9	BRHTA (4)	12 g	4'21	107	89	0,022	24,7
12	20 g	181,6	DABCO (5)	12 g	1'	237	138	0,040	26,4
13	20 g	195,6	DABCO (6)	19 g(7)	58"	350	144	0,052	27,6

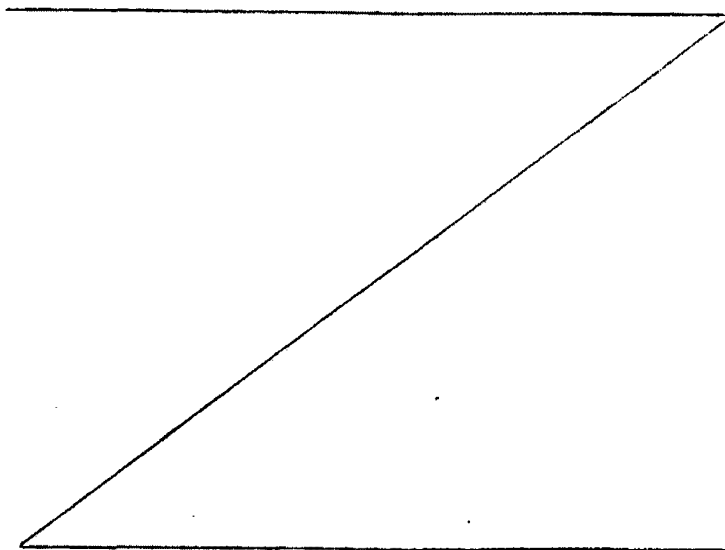
- (1) 3,5 g. de trietilamina en 4 g. de dipropileno-glicol.
- (2) 6 g. de óxido metilfenilfosfolina en 6 g. de HMPT.
- (3) 8 g. de N,N'-dimetilpiperazina en 4 g. de dipropileno-glicol.
- 5 (4) 6,7 g. de bis hexametileno-triamina permetilada en 2,67 g. de etileno-glicol.

Esta amina se ha preparado por metilación de la bis hexametileno-triamina por acción del formol en presencia de ácido acético.

- 10 (5) 3 g. DABCO + 6 g. Dipropileno-glicol.
- (6) 2 g. DABCO en 10 g. de dipropileno-glicol.
- (7) 3 g. de óxido de metilfenil fosfolina en 16 g. de HMPT.

#### Ejemplo 14 - 16

15 Estos ejemplos ilustran la adición de un agente de ignifugación a la mezcla de los reactivos.



Ej.	EPON 812	MDI	Compues to A	Compues to B	Ignifu gante	DG	PM	Ø	d	OT
14	20 g	183,3	6 g	12 g	20 g TCEP (1)	2'42	114	103	0,026	27,1
15	20 g	183,3	6 g	12 g	2g fós foro rojo	2'12	135	97	0,029	26.8
16	DEN 431 20 g	186,5	6 g(2)	10 g	20 g TCEP	1'	328	134	0,043	29,1

(1) fosfato de tris (cloro-2 etilo).

(2) 2 g. DABCO + 4 g. Etileno-glicol.

(3) representa 4 g. de óxido fosfolina en 6 g. de Hexametilfosfora  
mida.



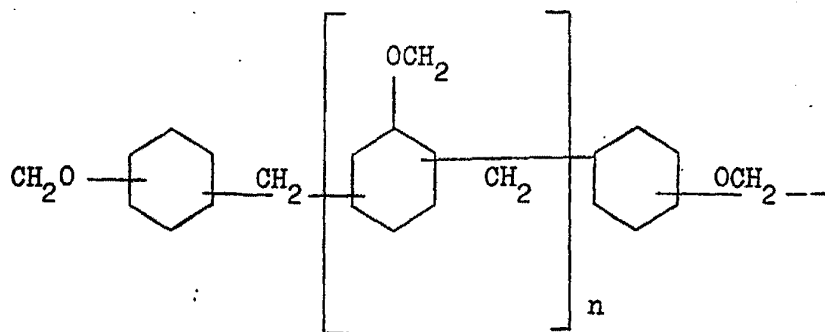
que comprenden una polioxazolidona y una cadena carbodiimida y en las cuales R y R' idénticos ó diferentes, representan un radical alifático, cicloalifático ó aromático, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto isocianato y un compuesto epóxido polifuncionales, en cantidades tales que la relación entre el número de los agrupamientos isocianatos y el número de los agrupamientos epóxidos es al menos de 1,1 : 1, en presencia de un catalizador de formación de carbodiimida a partir de isocianato y de un catalizador de formación de oxazolidona a partir de epóxido y de isocianato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un diisocianato aromático con una resina epoxi en presencia de una amina terciaria y de un óxido ó de un sulfuro de fosfolina ó de fosfolidina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se hace reaccionar un poliisocianato obtenido por fosgenación de una resina anilina-formol con un poliéter glicídico de una resina fenol-formol, en presencia de una amina terciaria y de un óxido de fosfolina.

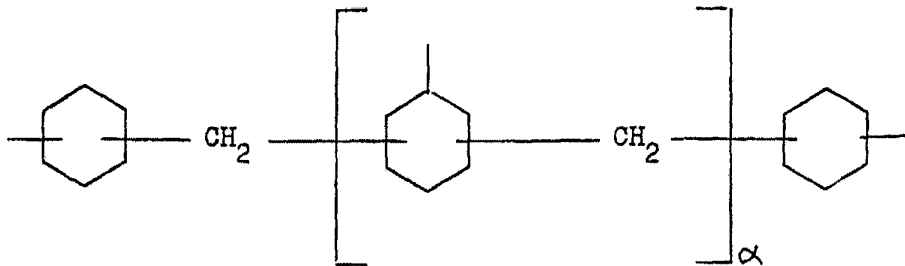
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los radicales R y R' representan un radical aromático constituido por uno ó varios núcleos bencénicos, eventualmente separados por un radical alquileno divalente, un heteroátomo ó un agrupamiento funcional.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque R representa un radical fenileno eventualmente sustituido por un radical alquilo y R' representa un radical que responde a la fórmula:



pudiendo variar n de 0 a 12.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado porque R representa un radical:



siendo  $\alpha$  un número cuyo valor medio puede variar de 0 a 2.

7.- Procedimiento para preparar espumas con buena resistencia al fuego, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 FEB. 1976

Madrid

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

GOMEZ ACEDO Y ASOCIADOS  
S. R. L. Firmados L. Gomez Forastador