



ESPAÑA

(19) ES	(21) NUMERO 449.150	(10) A1
	(22) FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO 26746/75	(32) FECHA 24 de Junio de 1.975	(33) PAIS Inglaterra
---	------------------------------------	-------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(6) TITULO DE LA INVENCION  
**'PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESPUMAS DE POLIUREA'**

(7) SOLICITANTE (S)  
**IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
**Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.**

(8) INVENTOR (ES)  
**ALAN METCALF WOOLER**

(9) TITULAR (ES)

(11) REPRESENTANTE  
**D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET**

La presente invención se relaciona con materiales poliméricos y más particularmente con espumas poliméricas que tienen una estructura de poliurea.

5 Ha sido ya propuesto obtener espumas rígidas que tienen estructura de poliurea por reacción de un poliisocianato orgánico con agua en presencia de catalizadores y opcionalmente otros aditivos tales como agentes tensioactivos. Los resultados no han sido enteramente satisfactorios ya que dificultades operativas que aparecieron afectaron la calidad de los productos.

10 Se ha encontrado ahora que procesamientos más fáciles y productos superiores se obtienen por el empleo de compuestos de imidazol como catalizadores.

15 De acuerdo a la presente invención, se provee un procedimiento para la producción de espumas de poliurea que comprende reaccionar un poliisocianato orgánico con al menos una cantidad química equivalente de agua en la presencia de un compuesto de imidazol.

20 Poliisocianatos orgánicos que pueden ser utilizados en el procedimiento de la invención incluyen particularmente aquellos poliisocianatos aromáticos que ya han sido descritos para su utilización en la producción de espumas poliméricas tales como espumas de poliuretano, poliureas o poliisocianuratos. Particular mención debe hacerse para diisocianato de difenilmetano y diisocianato de tolueno en sus varias formas. Es preferido usar un componente de poliisocianato que comprende diisocianato difenilmetano, especialmente 4,4'-diisocianato de difenilmetano que puede estar en mezcla con poliisocianatos isoméricos u otros relacionados o puede haber sido modificado de manera conocida para introducir un

25

30

5

10

contenido significativo de isocianurato, carbodiimida, ureto-  
nimina o biuret. Los componentes de poliisocianato compren-  
den diisocianato de difenilmetano incluso diisocianatos de  
difenilmetano crudos que han sido descritos en la técnica an-  
terior. Composiciones particularmente útiles de diisociana-  
to de difenilmetano crudo contienen entre 30 a 95%, espe-  
cialmente de 40 a 80% en peso de diisocianatos de difenilme-  
tano, y los restantes son mayormente poliisocianatos de  
polimetileno de funcionalidad mayor que dos. El diisocia-  
nato de difenilmetano, en una de sus formas, puede también  
ser utilizado en mezcla con diisocianato de toluileno.

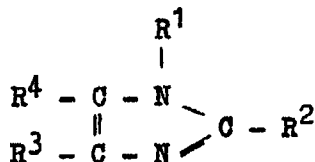
15

El agua utilizada en el procedimiento de la pre-  
sente invención debe estar en una cantidad que sea al menos  
químicamente equivalente a la de grupos isocianato presen-  
tes en el poliisocianato orgánico. Resultados útiles pueden  
obtenerse por el empleo de 10 veces la cantidad de agua que  
es equivalente al poliisocianato pero es preferible utilizar  
entre 1,5 a 5 y especialmente entre 2 a 4 veces la cantidad  
químicamente equivalente.

20

Compuestos de imidazol que pueden ser utilizados  
en el procedimiento de la invención incluyen compuestos de  
la fórmula:

25



30

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> cada una independientemente represen-  
ta hidrógeno o alquilo opcionalmente substituido, especial-  
mente alquilo inferior, Ejemplos de tales compuestos inclu-  
yen imidazoles, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimi-

5           dazol, 1,2-dimetilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 1,2,4-trime-  
tilimidazol, 1,2,5-trimetilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol  
y 1,2,4,5-tetrametilimidazol. Compuestos de imidazol que han  
sido encontrados como particularmente útiles en el procedi-  
miento de la invención incluyen imidazol, 1-metilimidazol, 2-  
metilimidazol y 1,2-dimetilimidazol y mezclas de dos o más  
de estos compuestos. El compuesto de imidazol es utilizado  
en una cantidad catalíticamente efectiva, por ejemplo entre  
0,5 a 10%, especialmente 1,5 a 8% en peso basado en el peso  
10 del poliisocianato orgánico. La cantidad más apropiada para  
ser utilizada en cada caso particular depende del compuesto  
imidazol utilizado y de otros componentes de la formulación  
y pueden encontrarse fácilmente por pruebas.

15           Muchos de los compuestos de imidazol son suficien-  
temente solubles en agua para ser utilizados en forma de  
una solución en el agua eso es reaccionado con el poliisocia-  
nato. La aparición de cristalización a partir de la solución  
acuosa a temperaturas bajas puede ser evitada muchas veces  
por utilización de mezclas de compuestos de imidazol. La  
20 alcalinidad de las soluciones acuosas pueden causar corrosión  
de equipos que contienen aluminio o cinc pero esto puede ser  
reducido por saturación de la solución catalizadora con dió-  
xido de carbono.

25           Compuestos de imidazol que tienen una solubilidad  
acuosa baja pueden ser disueltos en otros compuestos, por  
ejemplo poliisocianato o tris(halogenoalquil)fosfato.

Los compuestos de imidazol dan excepcional estabi-  
lidad a las espumas durante la formación y a este respecto  
son muy superiores a los tipos más convencionales de catali-  
zadores, tales como aminas terciarias y compuestos de estaño,  
30

que han sido propuestos para su uso en la preparación de espumas poliméricas a partir de poliisocianatos. Por lo tanto, los problemas de aplastamiento de la espuma y excesivo encogimiento que puede ocurrir en la preparación de espumas de poliurea utilizando catalizadores convencionales son mayormente evitados por la utilización de los compuestos de imidazol. Además, los compuestos de imidazol son más tolerantes a la presencia o ausencia de otros aditivos de espumas convencionales.

Las espumas obtenidas por el procedimiento de la invención son substancialmente rígidas, tienen celdas predominantemente abiertas y son de muy baja inflamabilidad. La tendencia a quebrarse puede ser reducida por inclusión de un plasticizador en la formación de espuma, especialmente un tris(halogenoalquil)fosfato tal como tris-2-cloroetil fosfato, triscloropropil fosfato o tris-2,3-dibromopropil fosfato. Adicionalmente al tener un efecto plasticizador útil, estos compuestos agregan una ulterior mejora a la resistencia al fuego de las espumas. Cantidades particularmente útiles de tris(halogenoalquil)fosfato se encuentra entre 10 a 200% especialmente 25 a 75% en peso basado en el peso del poliisocianato.

Adicionalmente a los ingredientes hasta ahora mencionados, pueden ser incluidos en las mezclas de reacción, formadores de espumas otros aditivos del tipo convencionalmente empleados en la producción de espumas poliméricas a partir de poliisocianatos orgánicos. Por lo tanto la mezcla de reacción puede contener opcionalmente agentes tensioactivos o estabilizadores de espumas, por ejemplo copolímeros de siloxano-oxialquileno y agentes tensioactivos no iónicos tales como copolímeros de bloque óxido de etileno óxido de pro-

pileno. El último tipo de agente puede ser utilizado en cantidades entre 0,01 a 5% en peso basado en el peso de poliisocianato pero son especialmente efectivas las cantidades entre 0,1 a 0,5%.

5 La estabilidad de los sistemas formadores de espuma puede ser mejorada por inclusión de una menor cantidad de un poliol orgánico en la formulación de espuma, manteniendo el agua en una cantidad que sea al menos químicamente equivalente al poliisocianato. Polioles orgánicos apropiados incluyen polioles no poliméricos, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butano diol, glicerol, hexanotriol y sorbitol.

10 Otros polioles apropiados incluyen polioles poliméricos que son útiles en reducir la friabilidad de las espumas. Tales polioles generalmente tienen entre 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula e incluyen, particularmente, polioles de poliéter y poliéster. Estos han sido ampliamente descritos en la técnica anterior, por ejemplo en "Química y Tecnología de Poliuretanos", de J.H. Saunders y K.C. Frish (Interscience Publishers), especialmente en páginas 32-48 de la Parte I. Polioles de poliéter útiles incluyen polioles de polioxipropileno y polioles de polioxipropileno con extremos de óxido de etileno. Polioles de poliéster útiles incluyen los productos de reacción de alcoholes dihidricos con ácidos dicarboxílicos, opcionalmente con la inclusión de reactantes de alta funcionalidad. Los polioles poliméricos pueden también ser utilizados en una forma donde ellos han sido modificados de manera conocida por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente no saturados, por ejemplo acrilonitrilo, estireno o metacrilato de metilo. Polioles poliméricos particularmente apropiados tienen un número de hidroxido de menos

15

20

25

que 300, preferiblemente entre 100 y 200. La cantidad de poli-  
liol orgánico utilizado no debe exceder preferiblemente el  
30% del poliisocianato en base al equivalente químico. Los polio-  
les pueden ser incluidos en la formulación por reacción con el  
poliisocianato conjuntamente con el agua.

5

Otros materiales que pueden ser incorporados en la  
mezcla de reacción formadora de espuma incluyen agentes capa-  
ces de espesar el componente acuoso para facilitar bombeo.  
Tales agentes incluyen gomas naturales y materiales poliméri-  
cos que han sido utilizados como espesadores en pastas de im-  
presión textil. Es especialmente apropiada la poliacrilami-  
da.

10

Otros aditivos que pueden ser incorporados en la mez-  
cla de reacción incluyen colorantes, pigmentos y rellenos y  
retardantes de inflamación inorgánica tales como fosfato de  
amonio, polifosfato de amonio y bromuro de amonio.

15

Aparte de los materiales antes mencionados es pre-  
ferible utilizar mezclas de reacción formadoras de espuma que  
no contienen otros reactivos o materiales catalíticos, es de-  
cir materiales que tienen un efecto reactivo o catalítico en  
la reacción formadora de espuma.

20

Particularmente apropiadas como mezclas de reacción  
son las que consisten esencialmente de composiciones de diiso-  
cianato de difenilmetano crudo que contienen de 40 a 80% en  
peso de diisocianatos de difenilmetano, de 1,5 a 5 veces la  
cantidad químicamente equivalente de agua, de 1,5 a 8% en pe-  
so de un compuesto de imidazol, de 25 a 75% en peso de un  
fosfato tris(halogenoalquilo) y de 0,1 a 0,5% en peso de un  
agente tensioactivo no iónico, los porcentajes en peso están  
basados en el peso de la composición de diisocianato, y opcio-

25

30

nalmente otros ingredientes formadores de espuma convencionales de naturaleza inerte.

Los ingredientes formadores de espuma utilizados en el procedimiento de la invención pueden ser mezclados conjuntamente en forma continua o discontinua utilizando cualquiera de los métodos y equipos que han sido descritos para la preparación de espumas poliméricas a partir de poliisocianatos orgánicos. Los materiales de partida pueden estar a temperaturas normales o levemente elevadas, por ejemplo 50°C.

Las espumas obtenidas de acuerdo al proceso de la invención pueden tener densidades bajas o altas y pueden ser utilizadas en envases, aplicaciones hortícolas, aislantes de cavidades de paredes, rellenos de paneles, etc. La utilidad de la espuma para cualquier aplicación particular puede ser influenciada por variación de la formulación. Esto, es por ejemplo, por la inclusión de polioles poliméricos se reduce la friabilidad de las espumas y se incrementa la estabilidad pero se reduce la resistencia al fuego. Formulaciones que contienen polioles son por lo tanto útiles en la aislación de cavidades de paredes donde el frío, vapor, asperidades, cavidades de sección delgada imponen gran esfuerzo sobre espuma ascendiente y donde el daño del fuego es bajo.

Las espumas pueden ser formadas en combinación con otros materiales, por ejemplo materiales de revestimiento flexibles o rígidos, utilizando métodos conocidos, por ejemplo técnica de laminación continua.

La invención se ilustra pero no se limita por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes son partes en peso.

EJEMPLO 1

100 partes de diisocianato de difenilmetano crudo que contiene aproximadamente 55% de isómeros de diisocianato-difenilmetano y con un contenido de NCO de 29,2% se mezclan con 45 partes de fosfato de tris-2-cloroetilo. La solución de 6 partes de imidazol en 20 partes de agua es adicionada a la mezcla. El tiempo de formación de la crema es de 12 segs, y la espuma se forma completamente en 60 seg. y el producto es una espuma de celda abierta, libre de chamuscado que tiene una textura satisfactoria y una densidad de 7-8 Kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de agua utilizada es aproximadamente 3,2 equivalente por equivalente de isocianato.

Un resultado similar se obtiene cuando 6 partes de imidazol son reemplazadas por 4 partes de 2-metilimidazol o 2 partes de 1,2-dimetilimidazol.

La textura de la espuma se mejora por inclusión en la formulación de 0,5 partes de un glicol polipropileno oxetilado que tiene un peso molecular de 2.000 y un contenido de óxido de etileno de 10%.

EJEMPLO 2

100 partes del diisocianato difenilmetano crudo descrito en el Ejemplo 1 se mezclan con 30 partes de glicerol oxipropilado (peso molecular 1000) y una solución de 2 partes de 1,2-dimetilimidazol en 20 partes de agua. El producto es una espuma de baja densidad, de celda abierta. Resultados similares se obtienen cuando 1,2-dimetilimidazol se reemplaza por 4 partes de 2-metilimidazol o 6 partes de imidazol.

EJEMPLO 3

100 partes del diisocianato difenilmetano crudo

5 descrito en el Ejemplo 1 se mezclan con una solución de 4 partes de 2-metilimidazol en 15 partes de agua. Esta formulación simple da un tiempo de formación de la crema de 8 seg. y un tiempo de ascenso de 70 seg. y la espuma resultante tiene buena textura y densidad de 7 Kg/m<sup>3</sup>. La cantidad de agua utilizada es aproximadamente 2,4 equivalente por equivalente de isocianato.

EJEMPLO 4

=====

10 100 partes del diisocianato difenilmetano crudo descrito en el Ejemplo 1 se mezclan con 45 partes de fosfato de tris-2-cloroetilo. La solución se prepara conteniendo 4 partes de 2-metilimidazol, 15 partes de agua y 0,25 partes del glicol de polipropileno oxietilado mencionado en el Ejemplo 1. Los dos componentes se mezclan dando una espuma que tiene una densidad de 8,2 Kg/m<sup>3</sup>.

15 Cuando 45 partes de fosfato de tris-cloropropilo se utilizan en lugar de 45 partes de fosfato de tris-cloroetilo, se obtiene una espuma que tiene una densidad de 9,0 Kg/m<sup>3</sup>.

20 EJEMPLO 5

=====

Utilizando la misma técnica de mezcla de dos componentes que en el Ejemplo 4, una serie de espumas se prepara con concentraciones varias de tris-2-cloroetilo fosfato.

25

MDI crudo (tal como en el Ejemplo 1)	100	100	100	100	100
Fosfato de tris-cloroetilo	45	75	100	150	200
Agua	15	15	15	15	15
2-metilimidazol	4	4	4	8	8
Glicol de polipropileno oxietilado (como en el Ejemplo 1)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

30

Tiempo de formación de la crema	11	12	15	7	10
Tiempo de ascenso	75	80	90	70	95
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	7,8	11,0	14,0	16,8	21,1

EJEMPLO 6

Una mezcla de 100 partes de diisocianato de difenilmetano crudo descrito en el Ejemplo 1 y 45 partes de fosfato de tris-2-cloroetilo se designan como Componente A. Una solución de 4 partes de 2-metilimidazol y 0,25 partes de glicol de polipropileno oxietilado descrito en el Ejemplo 1 en 15 partes de agua se designan como Componente B. Las espumas están compuestas por mezclas de Componentes A y B en varias proporciones.

Proporción A/B	10:1	7,5:1	6,3:1	5:1	3,7:1
Tiempo de formación de la crema	17	15	10	8	6
Tiempo de ascenso	100	76	55	38	30
Densidad de espuma (Kg/m <sup>3</sup> )	9,5	7,8	7,1	7,4	8,0
Esfuerzo de compresión ) a la dirección de ascenso	-	17	16	14	11
Módulo de compresión )	-	450	490	450	430
Esfuerzo de compresión ) perpendicular a la dirección de ascenso	-	5,2	4,0	3,3	3,0
Módulo de compresión )	-	83	75	65	60
Equivalente de agua por equivalente de isocianato	1,8	2,4	2,8	3,6	4,3

EJEMPLO 7

La preparación de espuma descrita en el Ejemplo 6 utilizando 7,5 partes del Componente A a 1 parte del Componente B es repetida con los dos componentes a 50°C en lugar de temperatura ambiente. A la temperatura alta, el tiempo de for-

mación de la crema es 3 seg, el tiempo de ascenso es 32 seg. y la densidad de la espuma es 6,7 Kg/m<sup>3</sup>.

EJEMPLO 8

Se prepara una mezcla de 100 partes de diisocianato de difenilmetano crudo descrita en el Ejemplo 1 y 45 partes de fosfato de tris-2-cloroetilo. Las preparaciones de espuma se llevan a cabo por combinación de la mezcla con una mezcla de 15 partes de agua y un catalizador. Se utilizan varios catalizadores según las cantidades abajo indicadas.

<u>Catalizador</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Resultado</u>
2-metilimidazol	4	Buena Espuma 7,6 Kg/m <sup>3</sup>
1-metilimidazol	2	buena espuma 8,1 Kg/m <sup>3</sup>
1,2-dimetilimidazol	2	buena espuma 8,0 Kg/m <sup>3</sup>
dilaurato de dibutilestaño	2	aplastada
dilaurato de dibutilestaño	4	"
dimetildodecilamina	4	"
dimetilciclohexilamina	2	"
dimetilbencilamina	3	"
trietilamina	1,5	"
trietilamina	2	espuma pobre
trietilamina	20	aplastada
trietilendiamina	4	semi-aplastada
trietilendiamina	6	"
N-metilmorfolina	4	aplastada
octoato de plomo	2	"
tris(dimetilaminopropil) hexahidro-s-triacina	2	"
2,4,6-tris(dimetilamino-metil)fenol	4	"

EJEMPLO 9

=====

5 Una mezcla de 100 partes de diisocianato de difenilmetano crudo descrito en el Ejemplo 1 y 45 partes de fosfato de tris-2-cloroetilo se combinan con una solución de 2 partes de 2-metilimidazol, 1 parte de 1,2-dimetilimidazol y 0,25 partes de glicol de polipropileno oxietilado (descrito en el Ejemplo 1) en 15 partes de agua. Se obtiene una espuma de celda abierta de baja densidad.

10 La solución catalizadora utilizada en este ejemplo cristaliza a temperatura baja en comparación con la utilizada en los Ejemplos 4-7.

EJEMPLO 10

=====

15 El procedimiento del Ejemplo 9 se repite utilizando una solución de catalizador que consiste en 2 partes de 2-metilimidazol, 1 parte de 1-metilimidazol y 0,25 partes de glicol de polipropileno oxietilado (descrito en el Ejemplo 1) en 15 partes de agua. Se obtiene una espuma de celda abierta de baja densidad.

20 La solución catalizadora utilizada en este ejemplo cristaliza a temperatura más baja que la utilizada en los Ejemplos 4-7.

EJEMPLO 11

=====

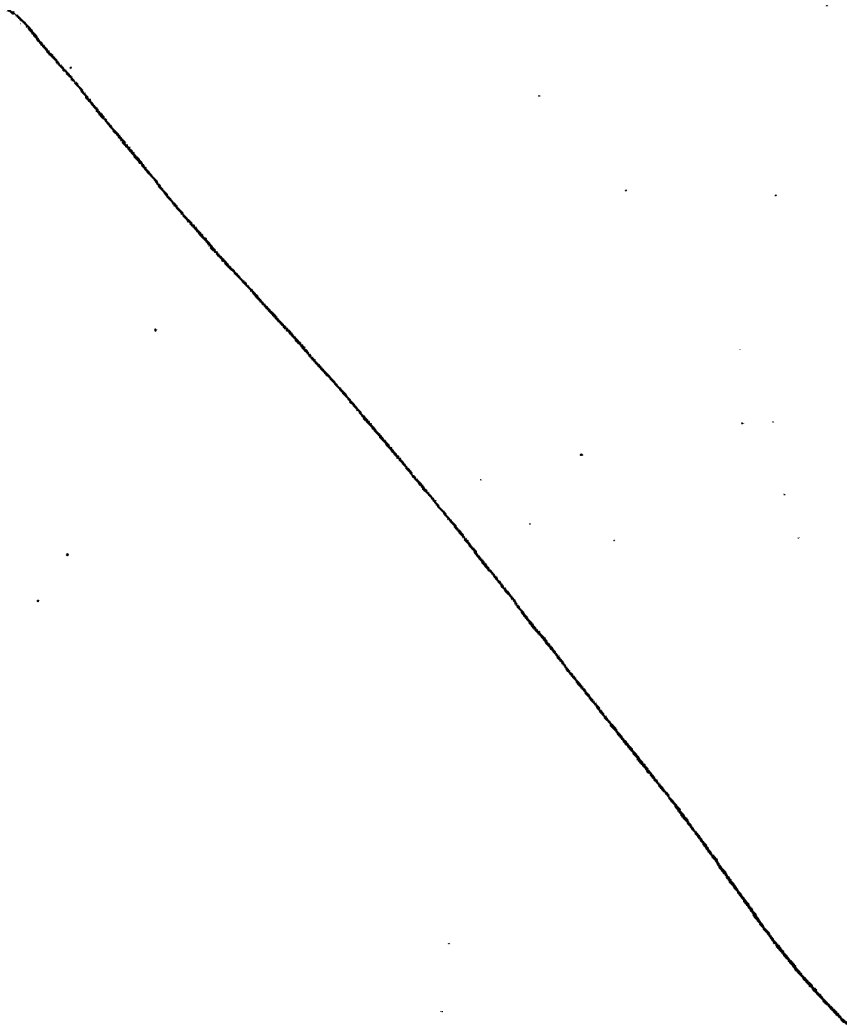
25 100 partes del diisocianato de difenilmetano descrito en el Ejemplo 1 se mezclan con 50 partes de fosfato de tris-2-cloroetilo. La solución se prepara conteniendo 4 partes de 2-metilimidazol y 0,25 partes del glicol de polipropileno oxietilado (descrito en el Ejemplo 1) en 30 partes de agua y dióxido de carbono se pasa hasta pH 9. Los dos  
30 componentes se combinan dando un tiempo de formación de la

crema de 15 seg., un tiempo de ascenso de 80 seg. y una espuma de buena textura con una densidad de  $5,7 \text{ Kg/m}^3$ . La cantidad utilizada es aproximadamente 4,8 equivalente por equivalente de isocianato.

5

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 fundamenta.

10



REIVINDICACIONES

=====

5 1. "Procedimiento para preparar espumas de poliurea", caracterizado porque un poliisocianato orgánico se hace reaccionar con al menos una cantidad químicamente equivalente de agua, en presencia de un compuesto imidazol.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato orgánico es un diisocianato de difenilmetano en bruto.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad de agua es de 1 a 10 veces la cantidad que es químicamente equivalente al poliisocianato.

15 4. Procedimiento según las reivindicación 1 a 3, caracterizado porque el compuesto imidazol es imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de fosfato de tris(halogenoalquilo).

20 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente tensioactivo no iónico.

25 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un poliol orgánico.

8. Procedimiento para preparar espumas de poliurea, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

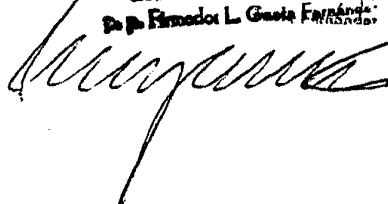
Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 1 OCT. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED;

GOMEZ ACEBO Y RUDET

En p. Firmado: L. Geste Ferrández

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name and company information.