



ESPAÑA

19 ES	11 21	449377	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 30.6.76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.221
S. 73/52
Div.

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
73/38186	24.10.73	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	430.385

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMAS DE POLIURETANO RIGIDAS O SEMI-RIGIDAS"

71 SOLICITANTE (ES)

SOLVAY & CIE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

33 rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica

72 INVENTOR (ES)

René Walraevens y André Collin

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano con intervención de nuevos poliéteres-poliolios halogenados.

5 Se sabe que las espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas, encuentran aplicaciones múltiples y diversas en la industria y en especial, en los sectores de la construcción y del aislamiento, en donde la resistencia al fuego es una propiedad deseable, e incluso indispensable.

10 Existen muchos medios para comunicar propiedades de resistencia al fuego a las espumas de poliuretano. Un procedimiento bien conocido consiste en incorporar a las espumas, aditivos ignífugos tales como el óxido de antimonio o incluso compuestos halogenados y/o fosforados, tales como los fosfatos de tris (dibromopropilo) o
15 de tris(dicloropropilo), los bifenilos clorados y los hidrocarburos halogenados. Estos aditivos no unidos químicamente al polímero de base, son incapaces de asegurar una resistencia permanente al fuego, uniformemente repartida. Por otra parte, tienen, por regla general, un efecto plastificante sobre la espuma y, como consecuencia,
20 hacen disminuir sus propiedades mecánicas, en especial su resistencia a la compresión y su estabilidad dimensional.

25 Otro medio para fabricar espumas de poliuretano

no resistentes al fuego, consiste en emplear polioles halogenados y/o fosforados.

5 En la Patente Francesa 1.350.425 del 12.3.1963, a nombre de Olin Mathieson Corp., se ha descrito el empleo de poliéteres-polioles halogenados, fabricados por adición de epihalohidrinatas sobre alcoholes polivalentes monómeros que contienen, por lo menos, dos grupos hidroxilo. Los poliuretanos celulares que resultan de la reacción de poliisocianatos orgánicos sobre estos poliéteres-polioles halogenados, presentan ciertas propiedades permanentes y satisfactorias de resistencia al fuego, pero su estabilidad dimensional es mediocre. Estos poliéteres-polioles son, por otra parte, inestables al almacenamiento en presencia de compuestos aminados, utilizados corrientemente en la formulación de pre-meclas para espumas de poliuretano.

10

15

En la Patente Belga 798.674 del 25.4.1973, la firma solicitante ha descrito poliéteres-polioles que derivan igualmente de la epíclorhidrina, cuyo contenido en halógeno es comparable con el de los poliéteres-polioles halogenados divulgados por Olin Mathieson Corp, y que se caracterizan por la presencia de grupos α -dioles terminales. Los poliuretanos celulares rígidos y semi-rígidos, fabricados con la intervención de los citados poliéteres-polioles halogenados presenta, además de una buena re-

20

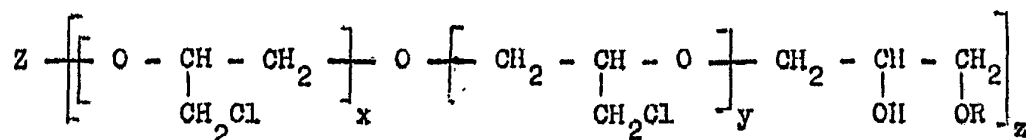
25

sistencia al fuego, excelentes propiedades mecánicas y en especial una buena estabilidad dimensional. La viscosidad relativamente elevada de estos poliéteres-poliololes complica un tanto, no obstante, su empleo.

5 La firma solicitante ha encontrado actualmente un procedimiento de fabricación de espumas de poliuretano rígidas o semi-rígidas resistentes al fuego.

Según este procedimiento, se fabrican espumas de poliuretano rígidas o semi-rígidas, ignífugas, por
 10 reacción en presencia de un catalizador y de un agente de formación de espuma habituales, de un poliisocianato orgánico y, al menos, de un poliéter-poliol halogenado, caracterizado porque el poliéter-poliol halogenado responde a la fórmula general:

15



20 en la que z representa un número entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 7 tales que el valor medio $\frac{x+y}{z}$ por cadena está comprendido entre 0 y 7 que z (x + y), donde x + y representan el valor medio de x + y en toda la molécula, está comprendido entre
 25 1 y 42, Z representa un radical alifático de valencia

z de C₂ a C₆ y R representa un radical alifático monovalente de C₁ a C₅.

5 Los poliéteres-polióles clorados que son particularmente preferidos para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas ignífugas según la invención, responden a la fórmula general anterior, en la que z, Z y R tienen la significación anteriormente definida y x e y representan números comprendidos entre 0 y 4 tales que el valor medio $\overline{x + y}$ por cadena, está comprendido entre 0 y 4 y que $\overline{z(x + y)}$, donde $\overline{x + y}$ representa el valor medio de x + y en toda la molécula, está comprendido entre 1 y 24.

15 Los poliéteres-polióles particularmente preferidos para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas, responden a la fórmula general anterior en la que x e y tienen el significado anteriormente definido, z representa un número comprendido entre 2 y 4, Z representa un radical alifático, eventualmente halogenado, de valencia z, de C₂ a C₄, y R representa un radical alifático monovalente eventualmente halogenado, de C₁ a C₃, escogiéndose el halógeno del grupo que comprende cloro y bromo.

25 Los poliéteres-polióles halogenados permiten la fabricación de espumas de poliuretano ignífugas que poseen propiedades mecánicas análogas, si no superiores,

a las de los poliéteres-poliolés comerciales no halogenados.

5 Los poliéteres-poliolés halogenados empleados según la invención pueden ser utilizados solos o en mezcla con otros poliéteres-poliolés halogenados o no halogenados para la fabricación de poliuretanos.

10 La proporción relativa de poliolés-poliéteres halogenados en la mezcla de poliéteres-poliolés empleada, puede variar en una medida bastante grande. Las propiedades de capacidad de auto-extinción del poliuretano resultante, son, bien entendido, tanto mejores cuanto más elevada es esta proporción.

15 Es particularmente ventajoso utilizar mezclas que comprenden poliéteres-poliolés halogenados según la invención y poliéteres-poliolés halogenados que contienen grupos α -diolés terminales, según la Patente Belga 798.674 antes citada.

20 La dosificación juiciosa de tales mezclas permite ajustar la viscosidad de la mezcla de poliéteres-poliolés resultante para los modos de empleo considerados.

25 Las espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas se fabrican, de manera conocida por sí, por reacción de poliéteres-poliolés halogenados, según la invención, o, respectivamente, de mezclas de poliéteres-poliolés que comprenden poliéteres-poliolés halogenados,

según la invención, y de poliisocianatos orgánicos, en presencia de un agente de formación de espuma y de uno o varios catalizadores de reacción usuales, eventualmente de agua, de agentes emulsionantes y/o estabilizadores, materias de carga, pigmentos, etc.

Los poliéteres-polióles halogenados, según la invención, son apropiados para la fabricación de espumas de poliuretano por todos los procedimientos clásicos de formación de espumas, tales como el procedimiento en una etapa denominado "one-shot", los procedimientos que utilizan un prepolímero o un semi-prepolímero, el procedimiento de expansión previa, denominado "frothing".

Son convenientes todos los isocianatos orgánicos utilizados corrientemente para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas. Son isocianatos particularmente preferidos el bis(4-fenilisocianato) de metileno al estado puro o parcialmente polimerizado, los diisocianatos de toluileno al estado puro o en forma de mezclas de isómeros y el 1,5-diisocianato de naftaleno.

La cantidad teórica de poliisocianato necesaria para la fabricación de poliuretano se calcula de modo conocido, en función del índice de hidroxilo del o de los poliéteres-polióles y, llegado el caso, del agua presentes. Se utiliza ventajosamente un ligero exceso de poliisocianato de manera que se garantice un índice

de isocianato de 105 a 120, lo que mejora la resistencia a la distorsión en caliente de la espuma de poliuretano rígida que resulta.

5 El catalizador utilizado puede ser cualquiera de los catalizadores conocidos como empleados a este efecto, en especial las aminas terciarias tales como trietilendiamina(1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano), la trietilamina, la trimetilamina, el dimetilaminoetanol y las sales metálicas tales como las sales de antimonio, de estaño y de hierro. La trietilamina constituye un catalizador particularmente preferido.

10 La cantidad de catalizador puede variar en cierta medida; ella afecta a las propiedades mecánicas de la espuma resultante. Se utiliza, en general de 0,1 a 15 3% en peso de catalizador con respecto al poliéter-poliol o mezcla de poliéteres-polióles.

La elección del agente de formación de espuma no es crítico. Los agentes de formación de espuma conocidos son todos convenientes, sin excepción, y en especial el agua, los hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno y el cloroformo, así como los clorofluoroalcanos tales como el tricloromonofluorometano (R 11), el diclorodifluorometano (R 12) y el triclorotrifluoroetano (R 113).

25 La cantidad de agente de formación de espuma

puede variar igualmente en una medida bastante grande. Se utiliza ventajosamente de 0,1 a 10% en peso de agua y/o de 1 a 70% en peso de hidrocarburo halogenado con respecto al poliéter-poliol o mezcla de poliéteres-poliolios.

5

Puede ser útil preparar las espumas de poliuretano utilizando pequeñas cantidades de un agente tensioactivo que contribuyé a mejorar la estructura celular y, de preferencia, de 0,2 a 2% en peso, con respecto al poliéter-poliol, o mezcla de poliéteres-poliolios.

10

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla no obstante. Los ejemplos 1 y 2 se refieren a la fabricación de poliéteres-poliolios clorados por alcoholisis, con intervención de alcohol metílico, de éteres di- o respectivamente triglicídicos, de oligómeros de la epiclorhidrina, obtenidos por adición de epiclorhidrina sobre etilenglicol (ejemplo 1) y, respectivamente, la glicerina (ejemplo 2).

15

El ejemplo 3 se refiere a la fabricación de poliéteres-poliolios clorobromados por alcoholisis con intervención de alcohol metílico, de éteres diglicídicos de oligómeros insaturados bromados de la epiclorhidrina, obtenidos por bromación parcial de los productos que resultan de la adición de la epiclorhidrina sobre el 2-butino-1,4-diol.

20

25

5 Los ejemplos 4 a 7 se refieren a la fabricación de espumas de poliuretano ignífugas, rígidas o semi-rígidas, con intervención de poliéteres-poliolios halogenados, según la invención, en mezcla con poliéteres-poliolios según la patente belga 798.674, es decir, que presentan grupos α -diol terminales.

10 Las principales características físicas y mecánicas de las espumas de poliuretano fabricadas conforme a los ejemplos 4 a 7 figuran en la Tabla 1 que se expone más adelante.

15 La estabilidad dimensional se mide sobre una muestra de espuma de 15 x 15 x 1 cm cuyo espesor corresponde a la dirección de la expansión de la espuma. Esta muestra se somete durante 7 días, bajo humedad ambiente, a una temperatura de 100°C. Se miden a continuación las 2 medianas para calcular la longitud media de las medianas después de envejecimiento. La estabilidad dimensional se expresa por la variación de la longitud media de las medianas, en tanto por ciento de la longitud media
20 inicial.

Ejemplo 1

25 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol saturado, clorado, cuya masa molecular se eleva a 515,5, caracterizado porque

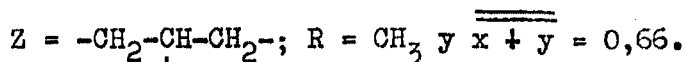
Z = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; R = $-\text{CH}_3$ y $\overline{x+y} = 1,5$.

En un reactor de vidrio de 2 litros, sumergido en un baño de aceite provisto de termostato, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se introduce a temperatura ambiente 500 g, o sea 1,10 moles, del éter diglicídico derivado de epíclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del producto resultante de la adición de 5 moles de epíclorhidrina sobre 1 mol de etilenglicol, así como 350 gramos de metanol y 1,5 gramos de ácido perclórico en forma de solución acuosa al 70%.

Se lleva a ebullición el medio y se mantiene en agitación constante. Después de 1 hora, la valoración del oxígeno oxiránico indica la conversión total del éter diglicídico. Se deja enfriar entonces la mezcla reaccionante y se neutraliza el ácido por medio de una solución normal de sosa cáustica. Se separa seguidamente el metanol en exceso por evaporación a presión reducida y se recoge un líquido amarillento, muy poco viscoso.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-triol saturado clorado, cuya masa molecular se eleva a 541, caracterizado porque



5 Se actúa según un modo operatorio conforme al ejemplo 1, utilizando 500 g, o sea 1,10 moles, del éter triglicídico derivado de epíclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del producto que resulta de la adición de 5 moles de epíclorhidrina sobre 1 mol de glicerina.

Ejemplo 3

10 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol insaturado clorobromado, cuya masa molecular media se eleva a 514,5, caracterizado porque

$$Z = -\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{C}}=\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\text{CH}_2-; R = -\text{CH}_3; \overline{\overline{x + y}} = 0,5.$$

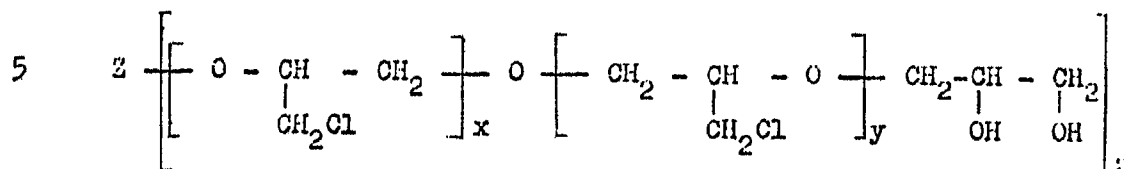
15 Se actúa según el modo operatorio del ejemplo 1, utilizando 500 g, o sea 1,1 moles, del éter diglicídico derivado de epíclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del poliéter-diol clorobromado obtenido por bromación parcial del producto resultante de la adición de 3 moles de epíclorhidrina sobre 1 mol de 2-butino-1,4-diol.

20

Ejemplo 4

25 En un recipiente de polietileno de alta densidad, se introducen sucesivamente 50 g de poliéter-diol

clorado saturado, fabricado según el ejemplo 1, 150 g de poliéter-tetrol que responde a la fórmula general:



10 en la que $Z = \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$; $x + y = 1,5$ y $z = 2$ y que presenta un índice de hidroxilo de 435 mg KOH/ g de polioliol, 1 g de silicona DC 193, 3 g de trietilamina y 60 g de triclorofluorometano (R 11). Se agita la mezcla para hacerla perfectamente homogénea. Se añaden a continuación 194 g de bis-(4-fenilisocianato) de metileno crudo. La mezcla
15 que resulta se agita durante 15 segundos y después se vierte en un molde, dejándola a temperatura ambiente. Los tiempos de cremado y de subida, contados a partir del comienzo de la agitación de la mezcla final, se elevan respectivamente a 16 y 60 segundos.

20

Ejemplo 5

Se actúa según un modo operatorio análogo al del ejemplo 4, pero utilizando una mezcla 50/50 de poliéter-diol y poliéter-tetrol conforme al ejemplo 4,
25 2,4 g de trietilamina y 165 g de bis(4-fenilisocianato)

de metileno crudo. Se desarrolla una espuma rígida auto-extinguible cuyo tiempo de cremado se eleva a 19 segundos, y el tiempo de subida a 90 segundos.

5 Ejemplo 6

Se actúa según un modo operatorio análogo al del ejemplo 4, pero utilizando 100 g de poliéter-diol clorobromado saturado fabricado en el ejemplo 3, 100 g de poliéter-tetrol conforme al utilizado en el ejemplo 4, 2,4 g de trietilamina y 163 g de bis(4-fenilisocianato) de metileno crudo.

Se obtiene una espuma rígida auto-extinguible cuya temperatura de cremado se eleva a 18 segundos y el tiempo de subida a 70 segundos.

15

Ejemplo 7

Se actúa según un modo operatorio análogo al del ejemplo 4, pero utilizando 100 g de poliéter-triol saturado clorado fabricado en el ejemplo 2, 100 g de poliéter-hexol que responde a la fórmula general dada en el ejemplo 4 en la que $Z = -\text{CH}_2-\underset{|}{\text{OH}}-\text{CH}_2-$; $x + y = 2,33$ y $z = 3$ y que presenta un índice de hidroxilo de 295 mg KOH/g de polirol, 2,4 g de trietilamina, 54 g de triclorofluorometano (R 11) y 152 g de bis(4-fenilisocianato) de metileno crudo.

25

Se desarrolla una espuma auto-extinguible rígida cuyo tiempo de cremado es de 18 segundos y el tiempo de subida de 85 segundos.

5

TABLA 1

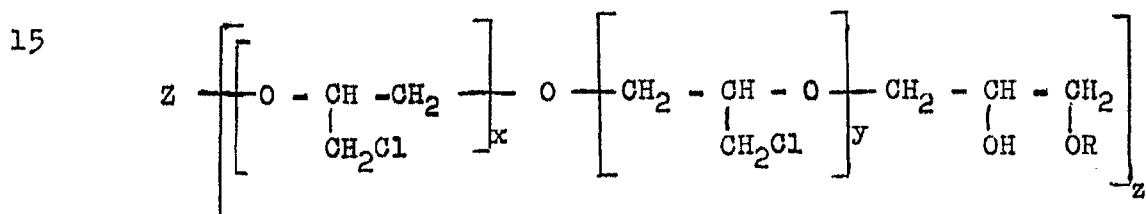
Nº del ejemplo	Peso específico aparente, kg/m ³	Proporción de células cerradas (método de Scholten), % ^{##}	Resistencia a la compresión (norma ISO R 844 ₂), kg/cm ² ^{###}	Estabilidad dimensional después de 7 días	
				70°C, 95% humedad relativa	100°C humedad ambiente
4	35,5	92	2,6	6,5	6,5
5	37	90	2,1	16,5	20
6	34,5	92	2,2	3,5	3,0
7	39,4	91	2,8	15,5	16,0

^{##} no comprende correcciones por las células de superficie.
^{###} solicitaciones paralelas a la expansión de la espuma.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas o sémi-rígidas, por reacción, en presencia de un catalizador y de un agente de formación de espuma usuales, de un poliisocianato orgánico con al menos un poliéter-poliol halogenado, caracterizado porque el poliéter-poliol halogenado responde a la fórmula general:



20 en la que z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 7 tales que el valor medio $\frac{x+y}{2}$ y por cadena está comprendido entre 0 y 7 y que $\frac{z(x+y)}{2}$, donde $\frac{x+y}{2}$ representa el valor medio de $x+y$ en toda la molécula, está comprendido entre

25 1 y 42, Z representa un radical alifático de valencia

z de C₂ a C₆, y R representa un radical alifático monovalente de C₁ a C₅.

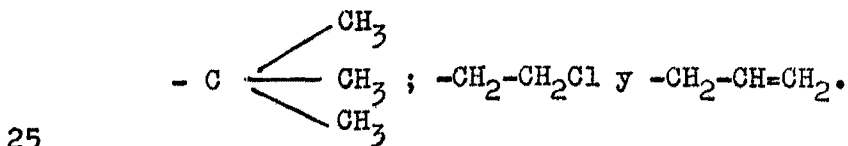
5 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se utiliza de 1 a 2 volúmenes de alcohol alifático monovalente de C₁ a C₅, por volumen de éster di- o poliglicídico.

10 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la alcoholisis se efectúa en presencia de un catalizador ácido escogido entre el grupo que comprende los ácidos de Lewis y de Brönsted.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque el catalizador ácido es el ácido perclórico.

15 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol alifático monovalente responde a la fórmula ROH en la que R representa un radical alifático monovalente, saturado o insaturado, eventualmente halogenado, de C₁ a C₅.

20 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque R se escoge entre el grupo de radicales que comprenden los radicales -CH₃;



7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque Z representa el radical bivalente
-CH₂-CH₂-.

5 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque Z representa el radical trivalen-
te -CH₂-CH-CH₂-.

10 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque Z representa el radical bivalente
clorado CH₂Cl-CH-
 |
 CH₂-

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque Z representa un radical alifático
bromado saturado o insaturado, de valencia z de C₂ a C₆.

15 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a,
caracterizado porque Z representa el radical bivalente
-CH₂-CH-CH-CH₂-.
 | |
 Br Br

20 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a,
caracterizado porque Z representa el radical bivalente
-CH₂-C = C - CH₂ .
 | |
 Br Br

13^a.- Procedimiento según la reivindicación
1^a, caracterizado porque Z representa un radical alifá-
tico insaturado de valencia z de C₂ a C₆.

25 14^a.- Procedimiento para la fabricación de

espumas de poliuretano rígidas o semi-rígidas.

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

5 Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 JUN 1976

P.A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder.

