

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

17 ES	11	NUMERO	A1
	21	451.532	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		15-9-76	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	92 FECHA	93 PAIS
31 NUMERO		
613.964	16-9-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD DE POLIMEROS CELULARES DE ISOCIANURATO MODIFICADO POR URETANO".

71 SOLICITANTE (S)	(A-3150/(S))
M&T CHEMICALS INC.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)
William Joseph Eldridge

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 64.051)
DRN ALBERTO DE ELIZABURU MARQUEZ	

1

(1) Campo de la invención

La presente invención pertenece a composiciones de espuma celulares rígidas y, en particular, a composiciones celulares de poliisocianurato rígidas, que han sido modificadas mediante la adición de monómeros productores de poliuretano. Más en particular, la presente invención se refiere a la preparación de polímeros de isocianuratos modificados por uretano, celulares y rígidos, catalizados con una combinación sinérgica de catalizadores de trimerización de isocianurato.

10

(2) Técnica anterior.

15

La reacción de trimerización de isocianatos a isocianuratos, utilizando trietilfosfina como catalizador, fue divulgada por primera vez por Hofmann. Desde aquel momento, se han descrito muchos otros catalizadores para la trimerización de isocianatos. El uso de aminas se describe en las patentes de Estados Unidos 2.993.870 y 2.979.485, las cuales se incorporan aquí como referencia. En la Patente de Estados Unidos 3.804.782, incorporada también aquí como referencia, se mencionan compuestos nitrogenados básicos adicionales, tales como triazinas y sus derivados. Las sales de ácidos débiles, tales como acetato cálcico, se han descrito por Frenzel, y el acetato potásico y el carbonato sódico, por Hofmann. El uso de octanoato de potasio (2-etilhexoato) se preceptúa en la patente japonesa 71/42.386.

20

25

30

La preparación de polímeros celulares, rígidos, de poliisocianurato o de uretano/isocianurato se con-

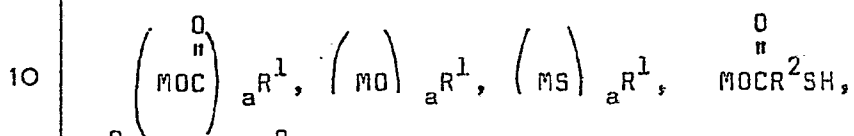
1 sigue, en general, haciendo reaccionar bien sea un poliéter
de polioliol o un poliéster de polioliol con un poliisocianato
orgánico, en presencia de un agente tensioactivo, un agente
espumante y un catalizador adecuado.

5 En la preparación de estas espumas, la función
del catalizador es acelerar la formación del producto celu-
lar, haciendo así el procedimiento económico y eficaz. Aun-
que son eficaces las aminas catalizadoras, tales como la
2,4,6-(N,N-dimetilaminometil)-fenilo y las hexahidrotriazini-
10 nas, el uso de estos catalizadores ha estado limitado por
la alta concentración necesaria y por la toxicidad de estos
compuestos. La utilidad comercial de las sales de metales
alcalinos, tales como 2-etilhexoato potásico, no ha sido
completamente realizada debido a que las espumas preparadas
15 utilizando estos catalizadores son, con frecuencia, tan
friables o quebradizas que muestran muy poca resistencia al
choque y a la abrasión, si es que muestran alguna. En algu-
nos casos, este efecto puede ser tan fuerte que las espumas
se desmenuzan hasta formar un polvo, cuando se someten in-
20 cluso a una manipulación de rutina durante su fabricación.
La friabilidad de estas espumas ha retrasado su amplio uso
en aplicaciones relacionadas con la industria de la cons-
trucción, la cual tiene necesidad de estos tipos de espumas
como materiales aislantes. Se ha encontrado ahora que esta
25 desventaja puede ser eliminada, utilizando ciertos compues-
tos de organoestaño, sales estánnicas o estannosas en combi-
nación con ciertas sales de metales alcalinos especificadas,
como cocatalizadores para la preparación de espumas de iso-
cianurato modificado por uretano.

1

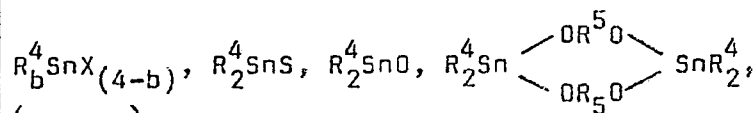
RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención proporciona una composición catalizadora para preparar polímeros de uretano/isocianurato, celulares, reticulados, consistiendo la composición esencialmente en (1) una sal de metal alcalino que muestra una fórmula general seleccionada del grupo consistente en



$\text{R}^3 \text{OCR}^2\text{SM}, \text{MSR}^2\text{OH}$ y MSR^2OM , y (2) entre 5 y 50%, con relación al peso de dicha sal, de un compuesto de estaño que muestra una fórmula seleccionada del grupo consistente en

15



20

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R}_2^4 \text{SnOCR}^6 \end{array} \right)_2 \text{O}$ y SnX_2 , en la que M es un metal alcalino, a es 1 ó 2, R^1 es alcoholilo que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alqueniilo que contiene entre 2 y 20 átomos de carbono, cicloalcoholilo, arilo, alcoholilarilo o aralcoholilo, cuando a es 1 ó R^1 es alcoholileno, arileno o alcoholilideno y contiene entre 2 y 20 átomos de carbono cuando a es 2, R^2 y R^5 representan cada uno de ellos radicales alcoholileno idénticos o diferentes, que contienen entre 2 y 20 átomos de carbono, R^3, R^4 y R^6 están seleccionados individualmente del grupo consistente en radicales alcoholilo que contienen entre 1 y 20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholilo, arilo, alcoholilarilo y aralcoholilo, b es cero o el entero 1,

30

1 2 ó 3, y X está seleccionado del grupo consistente en átomos
de halógeno y radicales de la fórmula R^7COO- , R^7S- y
 $R^7OOC(CH_2)_nS-$, en las que R^7 está seleccionado del mismo
grupo que R^3 y n es 1 ó 2.

5

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los presentes catalizadores de dos componentes
proporcionan polímeros de isocianurato modificados por ure-
10 tano, celulares, que muestran una resistencia a la abrasión
significativamente mayor que la que puede conseguirse utili-
zando muchos de los catalizadores de la técnica anterior,
incluidas las sales de metales alcalinos que constituyen un
componente de los presentes catalizadores de dos componen-
15 tes. Además, el tiempo necesario para completar las reaccio-
nes de polimerización es reducido de manera significativa
en relación con lo que puede conseguirse en ausencia del
compuesto de estaño. Esto se considera sorprendente, puesto
que los compuestos de estaño no son catalizadores eficaces
20 para la polimerización de isocianatos, como se demostrará
en los ejemplos que se acompañan.

La concentración del compuesto de estaño en las
presentes composiciones catalizadoras, depende de un número
de variables, incluidos el poliisocianato y poliol particu-
25 lares empleados para preparar el polímero celular. Conven-
cionalmente, el compuesto de estaño constituye entre 5 y
50% en peso de la composición catalizadora, preferiblemente
entre 10 y 30%.

La concentración de catalizador total necesa-
30 ria para conseguir un producto de espuma aceptable, está

1 comprendida entre 0,5 y 5%, con relación al peso de poliiso-
cianato presente en la formulación empleada para preparar
la espuma. El tiempo necesario para que la espuma suba por
completo es, usualmente, función directa de la concentra-
5 ción de catalizador y, deseablemente, está comprendido en-
tre 5 y 300 segundos para un procedimiento comercial, de-
pendiendo del método de aplicación y del espesor de la espu-
ma.

El primer componente de las presentes compo-
10 siciones catalizadoras es un producto de reacción de hidróxi-
do de litio, sodio o potasio, con un ácido carboxílico, al-
cohol, fenol, ácido mercaptánico, éster de ácido mercaptáni-
co o alcohol mercaptánico. En aquellos en los que la por-
ción aniónica de la sal resultante deriva de un compuesto
15 que contiene tanto radicales hidroxilo como radicales mer-
captano, la reacción con el hidróxido de metal alcalino ocu-
rre, usualmente, en el átomo de hidrógeno del radical mer-
captano, ya que este átomo es usualmente más lábil que el
átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo. Este último puede
20 hacerse reaccionar, utilizando más de una cantidad equimo-
lar de hidróxido de metal alcalino. La porción aniónica de
las sales resultantes contiene entre 1 y 20 átomos de carbo-
no.

Los ácidos carboxílicos adecuados para ser uti-
25 lizados en la preparación de las presentes sales, incluyen
ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valé-
rico, ácido hexanoico, ácido heptanoico u otro ácido de has-
ta 20 átomos de carbono, incluidos los ácidos carboxílicos
de 20 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos no satura-
30 dos derivados de los aceites de tall, o las grasas animales,

1 tales como el ácido oleico o los ácidos linoleicos, son tam
bién adecuados, como lo son las mezclas de estos ácidos.
También pueden ser utilizados los ácidos carboxílicos aromá
5 dos, tales como el ácido para-nitrobenzoico, ácido salicí-
lico y los ácidos nafténicos isómeros. Los ácidos policar-
boxílicos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido
succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico,
10 ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido bra-
sídico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido
glutacónico, ácido α -hidroximucónico, ácido beta-hidroxí-
mucónico, ácido α -butil- α -etilglutárico, ácido α, β -
-diethylsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, áci-
15 do hemimelítico, y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, pue-
den hacerse reaccionar con una cantidad estequiométrica de
un hidróxido de metal alcalino para formar catalizadores
utilizables.

En lugar de utilizar un ácido carboxílico para
formar la sal, se pueden emplear ácidos mercaptocarboxíli-
20 cos, ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos, fenoles, alco-
holes, alcoholes mercaptánicos o mercaptanos, como se espe-
cifica aquí en lo que antecede. Entre estos precursores al-
ternativos, los compuestos preferidos incluyen el ácido mer-
captoacético, ácido mercaptopropiónico, mercaptoacetato de
25 isooctilo, 2-mercaptoetanol, fenol y fenoles sustituidos,
en los que los sustituyentes en el radical fenilo incluyen
halógeno y radicales nitro ($-\text{NO}_2$), metanol, etanol, y sus
homólogos superiores, etilenglicol y propilenglicol, lau-
ril-mercaptano, bencil-mercaptano y tiofenol.

30 La sal anteriormente mencionada se prepara neu

1 tralizando el ácido carboxílico u otro precursor, con una
solución acuosa de hidróxido de metal alcalino. Una regula-
ción cuidadosa de la exotermicidad resultante del calor de
neutralización, se requiere usualmente para mantener un pro-
5 ducto incoloro. El agua de disolución y de neutralización
se elimina, seguidamente, bajo presión reducida, con agita-
ción, para reducir el calentamiento a un mínimo.

Un procedimiento opcional emplea un diluyente
como agente de supresión de la viscosidad y/o un disolvente
10 de los reaccionantes y de los productos. En este procedi-
miento, el ácido carboxílico u otro precursor se disuelve
primeramente en el diluyente, y se hace reaccionar después
con la solución cáustica acuosa. El agua formada como pro-
ducto secundario se elimina seguidamente. Los diluyentes
15 adecuados para la reacción de ácidos carboxílicos y compues-
tos que contienen un radical mercaptano, incluyen alcoholes,
tales como metanol, etanol, propanol, butanol y similares;
glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol y polieti-
lenglicoles, propilenglicol, dipropilenglicol, y polipropi-
20 lenglicoles y similares.

El segundo componente del presente catalizador
es una sal estannosa o estánnica de uno de los compuestos
anteriormente mencionados, empleados para preparar la sal
de metal alcalino, o ciertos compuestos de organoestaño co-
25 mo los que se especifican aquí en lo que antecede. Los com-
puestos de organoestaño incluyen óxidos de diorganoestaño,
sulfuros y compuestos de mono-, di- y triorganoestaño, deri-
vados de la reacción del correspondiente halogenuro u óxido
de organoestaño con un ácido carboxílico, mercaptano o és-
30 ter de ácido mercaptánico. Los derivados de organoestaño de

1 glicoles que contienen entre 2 y 20 átomos de carbono, son también utilizables. Los compuestos de metilestano representativos incluyen:

S,S',S"-tris(mercaptoacetato de isooctilo)-metilestano

5 S,S'-bis(mercaptoacetato de isooctilo)-dimetilestano

S-mercaptoacetato de isooctilo-trimetilestano

S,S',S"-tris(laurilmercaptida)-metilestano

S,S'-bis(laurilmercaptida)-dimetilestano

Diestearato de dimetilestano

10 Tri-2-etilhexoato de metilestano

Dibenzoato de dimetilestano

Maleato de dimetilestano

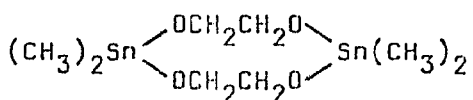
Dilaurato de dimetilestano

Sulfuro de dimetilestano

15 Oxido de dimetilestano

Oxido de bis(dimetil-lauriloxiestano)

Dietilenglicóxido de bis(dimetilestano),



20

Los homólogos de todos los compuestos de organoestano precedentes, en los que el radical hidrocarbonado unido al átomo de estano es butilo, ciclohexilo, octilo o fenilo, se pueden adquirir fácilmente y son particularmente adecuados para ser utilizados en las presentes composiciones catalizadoras. Sobre los métodos de preparar todos los presentes catalizadores de organoestano a partir del correspondiente halogenuro u óxido de organoestano, se informa en la bibliografía y no forman parte de esta invención. En lugar de los precedentes compuestos de organoestano, se puede em-

25

30

1 plear una sal estannosa o estánnica de un ácido monocarboxí-
lico o dicarboxílico, mercaptano, ácido mercaptánico, és-
ter de ácido mercaptánico, alcohol o glicol, los ácidos ade-
cuados son de la fórmula R^2COOH , en la que R^2 representa
5 un radical hidrocarbonado que contiene entre 1 y 20 átomos
de carbono, como se ha definido anteriormente. Los ácidos
representativos incluyen los ácidos acético, propiónico,
butírico, isobutírico, pentanoico, caproico, 2-etilhexanoí-
co, caprílico, pelargónico, cáprico, dodecanoico, esteári-
10 co, eicosanoico, oleico, ciclohexanocarboxílico, benzoico
y toluénico. Es también adecuada la mezcla de ácidos deri-
vados del aceite de tall.

Los compuestos de estaño no son catalizadores
satisfactorios para la preparación de polímeros de isocianu-
15 ratos celulares, como se demostrará en los ejemplos que se
acompañan. Por lo tanto, es sorprendente que además de dis-
minuir la friabilidad del producto final, los compuestos de
estaño hacen descender con frecuencia el tiempo necesario
para formar el polímero celular, con relación al tiempo ne-
cesario utilizando sólo la sal de metal alcalino anterior-
20 mente mencionada.

Los polímeros celulares de uretano/isocianura-
to, que se preparan de acuerdo con esta invención utilizan-
do los presentes catalizadores, comprenden el producto de
25 reacción de un isocianato consigo mismo, para formar un po-
liisocianurato, modificado por la reacción simultánea de u-
na fracción del poliisocianato con un compuesto orgánico
que contiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activos,
tales como un poliéster terminado por hidroxilo, una polies-
30 teramida, una poliamida o un poliéter o cualquier otro com-

1 puesto que se copolimerice con un poliisocianato. Los como-
números adecuados incluyen compuestos epoxídicos difunciona-
les, tales como el éter diglicidílico de 1,4-butanodiol y
los éteres diglicidílicos de bajo peso molecular, o los di-
5 fenoles o bisfenoles.

En general, cualquier compuesto orgánico que
contenga por lo menos dos átomos de hidrógeno activos, pue-
de emplearse aquí para reaccionar con el poliisocianato y
producir la necesaria modificación por el uretano del polí-
10 mero de isocianurato. Ejemplos de tipos adecuados de com-
puestos orgánicos que contienen por lo menos dos átomos de
hidrógeno activos, son el aceite de ricino, los poliésteres
que contienen hidroxilo, los poliéteres de polioles polial-
cohilénicos, los polímeros de poliuretano terminados por
15 hidroxilo, los politioéteres polihidroxilados, los compues-
tos de adición de óxido de alcoholeno y sales que contienen
fósforo, los poliacetales, los polioles alifáticos, los gli-
coles simples, oligómeros y polímeros, tales como el etilen-
glicol, propilenglicol, butilenglicol, polietilenglicol,
20 polipropilenglicol y polibutilenglicol. Estos polioles tie-
nen en general un peso equivalente medio de entre aproxima-
damente 31 para el etilenglicol y 2.000 para un compuesto
de adición de polioxipropileno y glicerina. Las mezclas de
polioles, tales como una mezcla de poliéteres de polioles
25 de alto peso molecular con poliéteres de polioles de más
bajo peso molecular o polioles monómeros, pueden ser utili-
zadas también para conseguir un nivel deseado de viscosi-
dad.

Los poliisocianatos orgánicos que se emplean
30 ventajosamente, bien sea sólo o en mezclas, en la presente

1 invención, pueden representarse por la fórmula:



5 en la que R es un radical orgánico polivalente, seleccionado del grupo de radicales orgánicos de alcohol, arilo, aralcoholo y alcoholarilo, y z es un entero que corresponde al número de valencia de R y es de por lo menos 2. Los poliisocianatos orgánicos representativos considerados aquí
10 incluyen, por ejemplo, los isocianatos aromáticos, tales como el diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, las mezclas de diisocianato de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno, el diisocianato de tolueno crudo, el diisocianato de difenilmetileno, el diisocianato de difenilmetileno crudo,
15 y similares; los triisocianatos aromáticos, tales como tris-(4-isocianatofenil)-metano; trisisocianatos de 2,4,6-tolueno; los tetraisocianatos aromáticos, tales como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5',5'-tetraisocianato y similares; poliisocianatos de alcoholarilo, tales como diisocianato de xileno; poliisocianatos alifáticos, tales como hexametileno-1,6-diisocianato; éster metílico de lisinadiisocianato y similares; y mezclas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno-polifenilisocianato, metilendifenilisocianato hidrogenado, meta-fenilendiisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato.

30 Estos poliisocianatos se preparan por métodos

1 convencionales conocidos en la técnica, tales como fosgena-
ción de la correspondiente amina orgánica.

5 Todavía otra clase de poliisocianatos orgáni-
cos considerados por la presente invención, son los llama-
dos "quasi-prepolímeros". Estos quasi-prepolímeros se pre-
paran haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato orgá-
nico o de mezclas de los mismos, con una cantidad menor de
un compuesto que contiene hidrógeno activo, como se deter-
mina por el conocido ensayo de Zerewitinoff, como se descri-
10 be por Kohler en la revista Journal of American Chemical So-
ciety, 49, 3181 (1927). Estos compuestos y su método de pre-
paración son muy conocidos en la técnica. El uso de cual-
quier compuesto de hidrógeno activo específico no es esen-
cial, sino que más bien se puede emplear aquí cualquiera de
15 tales compuestos que puedan ser utilizados para preparar un
quasi-prepolímero. Hablando en términos generales, los qua-
si-prepolímeros se preparan haciendo reaccionar un poliiso-
cianato orgánico con menos de una cantidad estequiométrica,
con relación al peso molecular y funcionalidad del poliiso-
20 cianato, del compuesto que contiene hidrógeno activo. Los
grupos que contienen hidrógeno activo adecuados son aque-
llos descritos aquí en lo que antecede.

En la práctica de la presente invención, el
isocianato preferido es polifenilisocianato de polimetileno.
25 La cantidad relativa de este poliisocianato presente en la
mezcla de reacción debe ser tal que el número de radicales
isocianato esté entre 2 y 10 veces, preferiblemente entre 3
y 5 veces, al número total de átomos de hidrógeno activo pre-
sentes en la mezcla de reacción. Expresado de otra manera,
30 el número de equivalentes de isocianato debe estar entre 2

1 y 10 veces el número de equivalentes de poliol y de agua
presentes en la mezcla de reacción.

Además de los reactivos descritos anteriormen-
te, utilizables para la preparación del producto de espuma,
5 se pueden incluir también otros ingredientes, tales como a-
gentes tensioactivos, cargas, pigmentos y agentes espuman-
tes. Los agentes tensioactivos convencionales utilizados pa-
ra la preparación de poliuretanos incluyen polisiloxanos y
los compuestos de adición de óxido de alcoholeno y compues-
10 tos orgánicos, que contienen átomos de hidrógeno reactivos.
El agente tensioactivo se utiliza generalmente en una canti-
dad comprendida entre aproximadamente 0,01 partes y 5 par-
tes en peso, por cada 100 partes de poliisocianato.

La expansión de la mezcla de poliisocianato-
15 -poliol hasta un producto celular, se efectúa utilizando un
agente espumante, un líquido orgánico volátil que se vapori-
za durante la reacción de polimerización exotérmica. Los a-
gentes espumantes adecuados son convencionalmente hidrocar-
buros que contienen halógeno, tales como cloruro de metile-
20 no, cloruro de etileno, triclorofluorometano, diclorodifluo-
rometano, clorotrifluorometano, tetraclorometano y difluoro
tetracloroetano. El agente espumante utilizado en la reali-
zación preferida, es el triclorofluorometano. Se puede uti-
lizar agua como agente espumante suplementario, además del
25 hidrocarburo halogenado. El uso de agua como agente espuman-
te en la química del uretano, se describe en la obra de
Saunders y Frisch, Advances in Polyurethane Chemistry, vo-
lumen 1, página 76.

Otros ingredientes convencionalmente presentes
30 en los poliuretanos y polímeros de isocianurato modificados

1 por uretano, incluyen cargas, pigmentos y similares. Las
cargas convencionales para las espumas incluyen, por ejem-
plo, silicato de aluminio, silicato cálcico, silicato mag-
nésico, carbonato cálcico, sulfato bórico, sulfato cálcico,
5 negro de humo y silicio. La carga está presente usualmente
en una cantidad comprendida entre aproximadamente 5 partes
y 50 partes en peso por cada 100 partes de formulación to-
tal empleada para preparar la espuma.

Los pigmentos que se han empleado en los pro-
10 ductos de espuma incluyen dióxido de titanio, óxido de
zinc, óxidos de hierro, óxido de antimonio, verde de cromo,
amarillo de cromo, sienas de azul de hierro, naranjas de
molibdato, pigmentos orgánicos, tales como rojos "para",
amarillo de bencidina, rojo de toluidina, diversos matiza-
15 dores y colorantes de ftalocianina.

Muchos métodos convencionalmente empleados pa-
ra preparar espumas de uretano rígidas son también aplica-
bles a los polímeros de isocianurato modificado por ureta-
no. Estos métodos implican usualmente combinar los reactivos
20 y aditivos distintos del poliisocianato, con una rápida agi-
tación, para asegurar una formulación homogénea. Seguidamen-
te, la composición resultante se mezcla íntimamente con el
poliisocianato, después de lo cual ésta se vierte en un mol-
de adecuado u otro recipiente, en el que tiene lugar la po-
25 limerización y expansión o "espumación" simultáneas. Debe
conseguirse el equilibrio apropiado entre las velocidades
de polimerización y la expansión del polímero resultante,
para obtener un producto uniforme que muestre las descadas
baja densidad y pequeño tamaño de célula.

30 El siguiente ejemplo describe las realizaciones

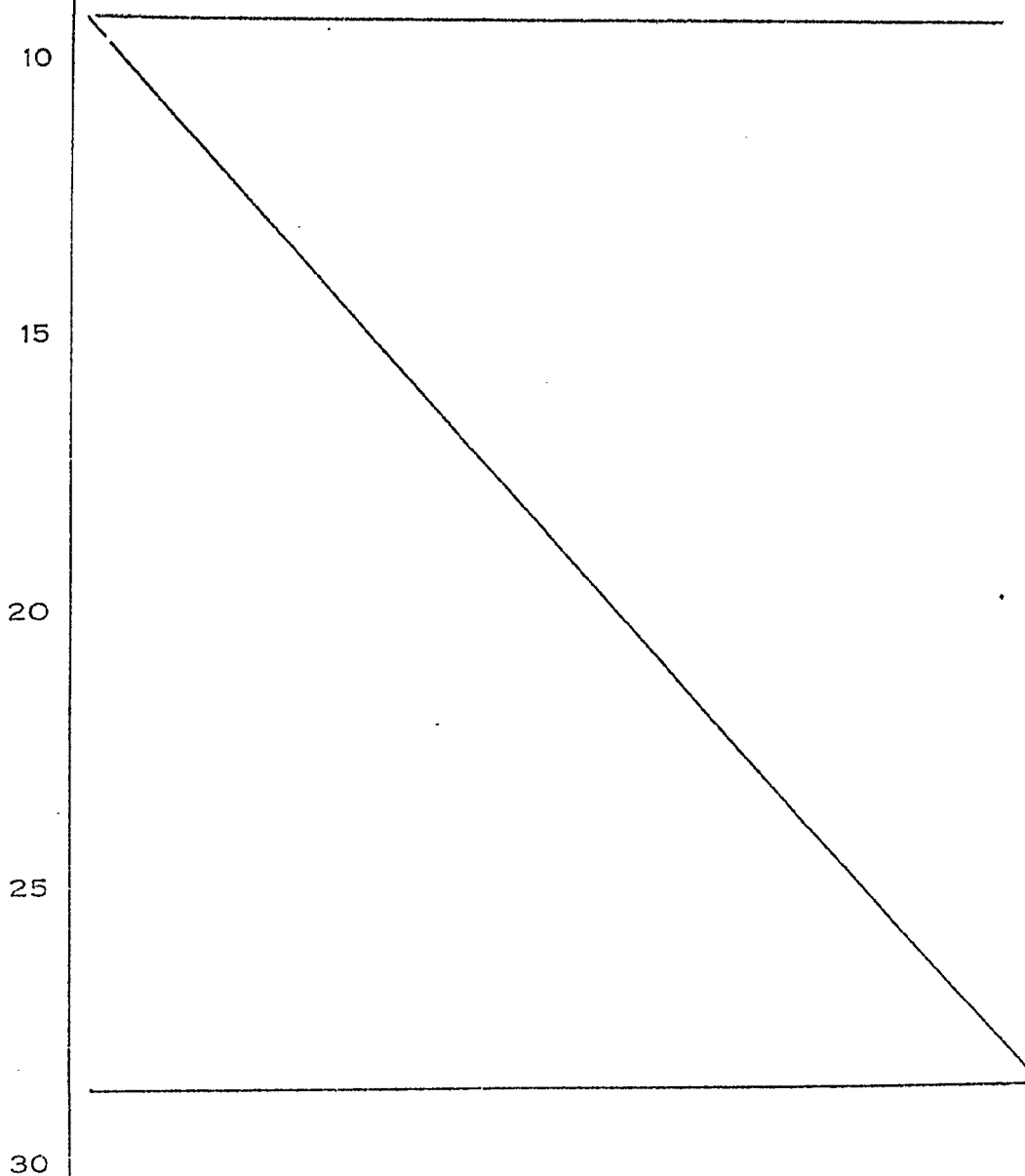
1 preferidas de los presentes método y composiciones cataliza
doras, y no debe interpretarse como limitador del alcance
de las mismas. Todos los valores expresados en partes, lo
son en peso.

5 La friabilidad de las muestras de espuma pre-
paradas utilizando tanto los catalizadores presentes como
los de la técnica anterior, se determinó utilizando el mé-
todo de ensayo ASTM (American Society for Testing of Mate-
10 rials) C421-71, titulado "Estabilidad Mecánica de Aislantes
Térmicos Preformados, por Volteo". La friabilidad se expre-
sa en términos de la pérdida de peso relativa (en porcenta-
je), con relación al peso inicial de la muestra medido an-
tes del ensayo, que ocurre a lo largo de un intervalo de
15 10 minutos, durante el cual la muestra está en un comparti-
miento rotatorio, que contiene varios cubos de roble suel-
tos, que miden 2,5 cm a lo largo de cada borde. Las mues-
tras friables se desmenuzan fácilmente en estas condiciones.

EJEMPLO

20 A una mezcla homogénea que contiene 22,5 g de
un polioxipropilenglicol, que presenta un índice de hidroxí-
lo de 425 (asequible como Pluracol (marca registrada)
P-410, de la BASF Wyandotte Corporation) y 2,5 g de un agen-
25 te tensioactivo de polioxialcoholen-polisiloxano (asequi-
ble como Nix silicone L-5340, de la Union Carbide Corpora-
tion), se añadieron triclorofluorometano y un catalizador,
como se describe en la tabla que se acompaña, seguidos por
100 g de polimetilen-polifenilisocianato. La mezcla resul-
30 tante se agitó rápidamente durante 10 segundos, se vertió

1 seguidamente en un recipiente de cartulina adecuado, y se
dejó que subiera. Se midieron los intervalos de tiempo en-
tre la combinación de los reactivos y 1) la iniciación de
la espumación (como se pone en evidencia por una opacifica-
5 ción de la mezcla), y 2) la terminación de la subida de la
espuma, y se hace referencia a ellos como tiempo de espesa-
miento y tiempo de subida, respectivamente, en la tabla que
se acompaña.



30 20 10 0 10 20 30

NUMERO DE MUESTRA (continuación)

	1	2	3	4	5	6	7	8
2-etilhexoato estannoso								
n-C ₄ H ₉ Sn(SCH ₂ COO-iso-C ₈ H ₁₇) ₃								
(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ Sn(SCH ₂ COO-iso-C ₈ H ₁₇) ₂								
Tiempo de espesamiento (segundos)	12	12	8	10	10	8	8	30
Tiempo de subida (segundos)	325	100	38	22	60	70	60	64 ²
Friabilidad (porcentaje de pérdida de peso después de 10 minutos de volteo)	35	94	92	22	35	50	59	22
Densidad de la espuma (g/cm ³)	0,028	0,026	0,027	22	0,023	0,021	0,0232	22

1) Se varió la concentración de agente espumante (Cl₃CF) para obtener el nivel deseado de densidad de espuma.

2) La espuma no subió completamente.

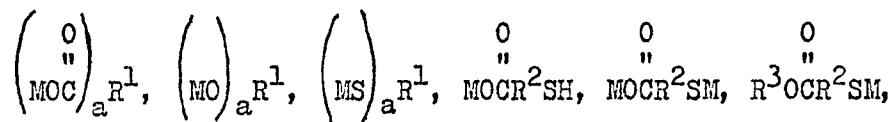
30 25 20 15 10 5 1

NUMERO DE MUESTRA (conclusión)

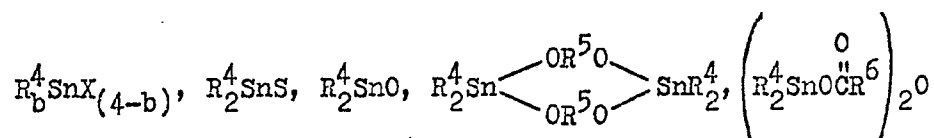
2-etilhexoato estannoso	9	10	11	12	13	14	15
			0,25				
$n-C_4H_9Sn(SCH_2COO-iso-C_8H_{17})_3$				0,5			
$(CH_2=CHCH_2)_2Sn(SCH_2COO-iso-C_8H_{17})_2$					0,5		
Tiempo de espesamiento (segundos)	9	8	8	13	14	14	10
Tiempo de subida (segundos)	100	80	90	80	120	85	110
Friabilidad (porcentaje de pérdida de peso después de 10 minutos de volteo)	42	54	50	48	53	75	48
Densidad de la espuma (g/cm ³)	0,0232	0,0233	0,020	0,034	0,039	0,028	0,033

1) Se varió la concentración de agente espumante (Cl₃CF) para obtener el nivel deseado de densidad de espuma.

2) La espuma no subió completamente.



MSR²OH y MSR²OM, y entre 5 y 50%, con relación al peso de dicha sal, de un compuesto de estaño seleccionado del grupo que consiste en



10 y SnX₂, en las que M es un metal alcalino, a es 1 ó 2, R¹ es alcoholilo, alquenoilo, cicloalcoholilo, arilo, alcoholilarilo o aralcoholilo y contiene entre 1 y 20 átomos de carbono cuando a es 1, o R¹ es alcoholileno, arileno o alcoholilideno y contiene entre 2 y 20 átomos de carbono cuando a es 2, R² y
 15 R⁵ representan cada uno de ellos radicales alcoholileno idénticos o diferentes, que contienen entre 2 y 20 átomos de carbono, R³, R⁴ y R⁶ están seleccionados individualmente del grupo que consiste en radicales alcoholilo que contienen entre 1 y 20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholilo,
 20 arilo, alcoholilarilo y aralcoholilo, b es cero o el entero 1, 2 ó 3, y X está seleccionado del grupo que consiste en átomos de halógeno y radicales de la fórmula R⁷COO-, R⁷S- y R⁷OOC(CH₂)_nS-, donde R⁷ está seleccionado del mismo grupo que R³ y n es 1 ó 2.

25 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que M es potasio y a es 1.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la sal muestra la fórmula

$$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{KOCR}^1.$$

30 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

1 3ª, en el que R¹ representa 2-etilhexilo.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que R⁴ representa metilo, butilo, octilo o fenilo.

6ª.- Un método para reducir la friabilidad de po
5 límeros celulares de isocianurato modificado por uretano.

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

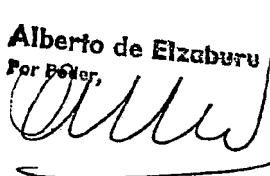
Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 17. OCT. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



15

20

25

EBL. -

30