



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	462858		
		23	FECHA DE PRESENTACION		
			19 OCT. 1977		

**PATENTE DE INVENCIÓN**

30	PRIORIDADES:	22	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		6-10-1976		EE.UU.
	729.899				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

64	TITULO DE LA INVENCIÓN
Procedimiento para la preparación de un polimero celular.	

71	SOLICITANTE (S)
THE UPJOHN COMPANY (sociedad de EE.UU.)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
KALAMAZOO, MICHIGAN (EE.UU.) 301 Henrietta Street	

72	INVENTOR (ES)
1) Robert John LOCKWOOD 2) Alexander MCLAUGHLIN 3) Harold Eugene REYMORE (los tres de nacionalidad de EE.UU.)	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER	

**POOR  
QUALITY**

1 El presente invento se relaciona con la preparación de  
espumas de polímero y concierne más particularmente a  
nuevas combinaciones catalizadoras para la trimerización  
de poliisocianatos a poliisocianuratos y su utilización  
5 en la preparación de espumas de poliisocianurato.

Se conocen en la técnica, espumas rígidas de poliisocia-  
nuratos teniendo alta resistencia a las llamas y al calor  
así como excelente capacidad termo-aislante. La técnica  
anterior describe un método para preparar tales espumas  
10 haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un  
catalizador trimerizante en presencia de un agente hin-  
chador y una proporción menor (usualmente menos de 0,5  
equivalente por equivalente de poliisocianato) de un po-  
liol; véanse por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.516.  
15 950, 3.580.868, 3.620.986, 3.625.872 y 3.725.319. El pro-  
cedimiento descrito en la patente de EE.UU. nº. 3.745.133  
describe el uso de una combinación de un epóxido y una  
amina terciaria como cocatalizadores.

20 Se han reconocido que ciertas bases cuaternarias de ami-  
na terciaria de hidroxialquilo poseen actividad catalí-  
tica para poliuretano o para la formación de poliisocia-  
nurato; véase las patentes de EE.UU. 3.010.963, 3.892.  
687, B 497.194 (publicada en 3 de febrero de 1976) y B  
25 490.946 (publicada el 17 de febrero de 1976).

La técnica anterior también ha reconocido los problemas  
inherentes en la combinación de una reacción formadora  
de poliuretano con una formadora de poliisocianurato,  
30 particularmente respecto a la diferencia de los dos re-

1 gímenes de reacción y métodos de control general de régimen. Las patentes de EE.UU. nº. 3.896.052 y 3.903.018 cuyas descripciones se incorporan en la presente como referencia, procuran combinaciones catalizadoras, que vencen estas dificultades.

5 Un problema de catálisis especialmente difícil se encuentra en la preparación de material de tablero laminado de espuma de poliisocianurato. El mismo requiere una perfil de subida de espuma caracterizado por un tiempo de crema prolongadamente extendida por una rápida subida y curación de fraguado. La patente de EE.UU. 3.896.052 procura combinaciones de catalizador, que cumplen con estos requisitos. Sin embargo, las mezclas óptimas de catalizador allí descritas exigen las combinaciones de sales de amida y glicina en conjunción con una catalizador de trimerización de amina terciaria y un componente de epóxido monómero. La reactividad entre los otros ingredientes de espuma, particularmente aminas y epóxido, impide que puedan mezclarse previamente antes de la etapa de polimerización efectiva. Por lo tanto, el número de corrientes de reactivo, que van a la zona de reacción, tiene que ser por lo menos de tres con el fin de acomodar ingredientes separados de poliisocianurato, poliol más amina y epóxido. La mayoría de la maquinaria para laminado de espuma disponible al presente está equipada sólo para dos líneas de componente hacia la zona mezcladora.

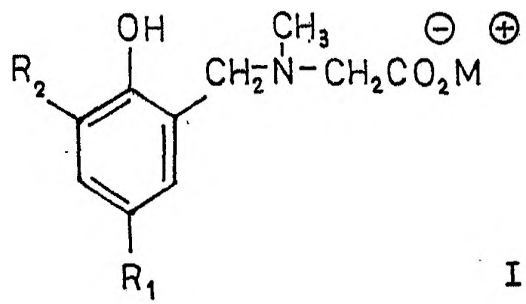
25 El presente invento procura una combinación de catalizador, que puede usarse en un sistema de dos componentes

30

1 es decir, un sistema, en que los componentes de reacción  
pueden ser previamente mezclados para formar justamente  
dos corrientes de reactivo. Sorprendentemente se ha des-  
cubierto que los componentes de epóxido y amina terciaria  
5 de las combinaciones catalizadoras de la técnica anterior  
pueden remplazarse por un sólo componente, es decir,  
una o más sales de hidroxialquiltrialquilamónio carboxilato.  
Además, la sustitución de esta cantidad menor  
de carboxilato de amonio por la cantidad sustancial de  
10 epoxi y amina, realiza una ventaja económica y da origen  
a excelentes exotermias de espuma y características de  
subida, que dan por resultado tiempos extendidos de crema  
de espuma que van inmediatamente seguidos de rápida  
subida y cura de fraguado.

15 El presente invento comprende una combinación de cocatalizador  
para la trimerización de un poliisocianato orgánico cuya combinación comprende:

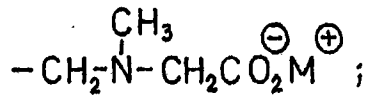
20 a) desde alrededor de 111 hasta alrededor de 85 mol pcr.  
ciento de una sal de glicina, teniendo la fórmula



1

en que M es un metal de álcali, R<sub>1</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo, teniendo de 1 a 12 átomos de carbono y R<sub>2</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y en el grupo

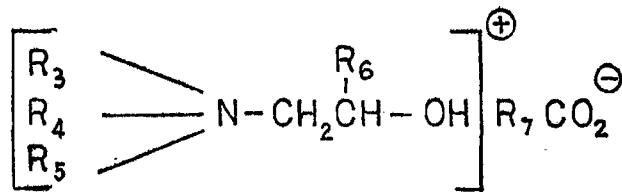
5



10

(b) desde alrededor de 4 hasta alrededor de 63 moles por ciento de una sal de carboxilato de hidroxialquiltrialquilamonio, teniendo la fórmula

15



II

20

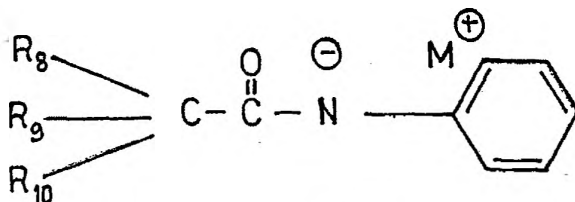
en que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden ser iguales o diferentes y representar alquilo teniendo de 1 a 4 átomos de carbono inclusive R<sub>6</sub>, se selecciona del grupo consistente en H y alquilo, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive y R<sub>7</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo, teniendo de 1 a 8 átomos de carbono inclusive y,

25

(c) desde alrededor de 6 hasta alrededor de 77 moles por ciento de una sal de metal de álcali seleccionada del grupo consistente en

30

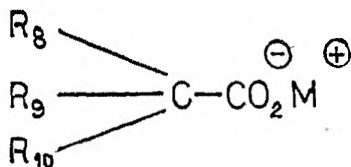
1 ii) una sal de amida teniendo la fórmula



III

en que M es como se ha definido aquí anteriormente, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo consistente en H y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive; y

10 (ii) una sal de ácido carboxílico teniendo la fórmula



IV

en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y M son como se ha definido aquí anteriormente.

20 El término de "metal de álcali" significa sodio, potasio y litio.

Alquilo de 1 a 4 átomos de carbono incluye metilo, etilo, propilo, butilo y sus formas isómeras. Alquilo de 1 a 8 átomos de carbono incluye los grupos alquilo arriba indicadas, así como pentilo, hexilo, heptilo, octilo y sus formas isómeras. Alquilo de 1 a 12 átomos de carbono incluye los grupos alquilo expuestos para alquilo desde 1 a 8 átomos de carbono, arriba indicados, así como nonilo,

1 decilo, undecilo, dedecilo y sus formas isómeras.

5 El invento también comprende un procedimiento mejorado para la preparación de un polímero celular, en que la unidad recurrente principal del polímero es isocianurato particularmente en la forma de un laminado, cuyo procedimiento comprende el reunir, en presencia de un agente hin-

10 chador, un poliisocianato orgánico, una cantidad menor de un poliol y un sistema cocatalizador, como se ha mencionado aquí más arriba.

15 El invento también comprende los polímeros celulares producidos de acuerdo con el procedimiento arriba citado.

La combinación de cocatalizador del presente invento comprende una mezcla de (a) una sal de glicina teniendo la fórmula (I) arriba citada, (b) una sal de carboxilato de hidroxialquiltrialquilamonio teniendo la fórmula (II)

15 arriba citada y (c) una sal de metal de álcali seleccionada del grupo consistente en (i) una sal de amina y (ii) una sal de ácido carboxílico, teniendo las fórmulas respectivas (III) y (IV) arriba citadas. El uso de mezclas

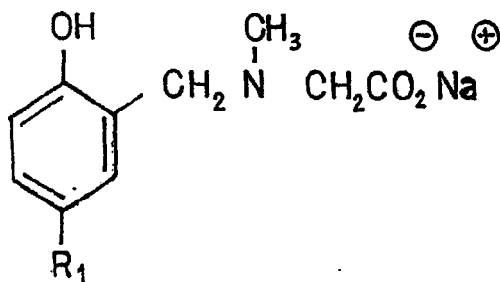
20 de sales, que caen dentro de cada categoría de (a), (b) y (c) están incluidas en el alcance del presente invento.

25 En una ejecución preferida la combinación cocatalizadora comprende los componentes (a), (b) y (c) en que el metal de álcali (c) es la sal de amida (fórmula III). Los componentes pueden reunirse durante la polimerización del

30 poliisocianato orgánico a poliisocianurato o pueden mezclarse previamente antes de la reacción de polimerización y almacenarse durante un periodo de tiempo indefinido

1 como una sola entidad catalizadora sin reducir su actividad.

5 La sal de glicina (a) se define en la fórmula (I) arriba citada y se describe plenamente, incluyendo su método de preparación en la patente de EE.UU. nº. 3.896.052, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. Un grupo particularmente preferido de sales de glicina (a) está constituido por aquellas que tienen la fórmula



en que R<sub>1</sub> es como se define arriba.

20 El componente (a) se emplea ventajosamente en la combinación cocatalizadora en una proporción desde alrededor de 11 moles por ciento hasta alrededor de 85 moles por ciento de dicha combinación de (a), (b) y (c) preferentemente desde alrededor de 24 moles por ciento hasta alrededor de 68 moles por ciento y más preferentemente desde alrededor de 35 moles por ciento hasta alrededor de

25 65 moles por ciento. Puede entenderse que las proporciones pueden variarse dentro del alcance especificado, en tanto que se haga el ajuste apropiado en los restantes componentes (b) y (c) para mantener un tanto por ciento molar total de (a) más (b) más (c) de 100.

1        Son ilustrativos de los compuestos de sal de glicina que  
deben usarse en el presente invento.

5        N-(2-hidroxi-5-etilfenil) metil-N-metilglicinato de so-  
dio,

      N-(2-hidroxi-5-etilfenil) metil-N-metilglicinato de so-  
dio,

      N-(2-hidroxi-5-butilfenil) metil-N-metilglicinato de so-  
dio,

10       N-(2-hidroxi-5-heptilfenil) metil-N-metilglicinato de so-  
dio,

      N-(2-hidroxi-5-nonilfenil) metil-N-metilglicinato de so-  
dio,

      N-(2-hidroxi-5-dodecilfenil) metil-N-metilglicinato de  
sodio,

15       N-(2-hidroxi-5-nonilfenil) metil-N-metilglicinato de po-  
tasio,

      N-(2-hidroxi-5-nonilfenil) metil-N-metilglicinato de li-  
tio,

20       Sal disódica de 2,6-bis (N-carboximetil-N-metilaminome-  
til)-p-etilfenol,

      Sal disódica de 2,6-bis(N-carboximetil-N-metilaminome-  
til)-p-nonilfenol y sus mezclas.

25       Un componente (a) preferido es N-(2-hidroxi-5-nonilfe-  
nil) metil-N-metil glicinato de sodio.

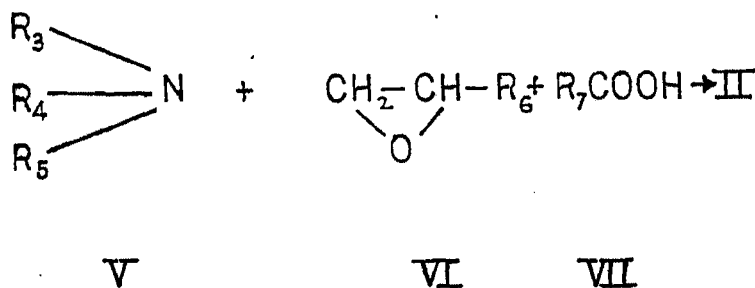
      En una ejecución preferida del invento la sal de glicina  
(a) es empleada en el cocatalizador en combinación con  
un diluyente. El diluyente puede ser el disolvente de  
reacción o sus mezclas empleadas en la preparación del

30

1 componente (a) como se expone en la patente de EE.UU. nº.  
3.896.052. Una clase de diluyente particularmente prefe-  
rida consiste en etileno glicol, dietileno glicol, polie-  
tileno glicol 400 y sus mezclas. La concentración de la  
5 sal de glicina disuelta en el diluyente no es crítica y  
puede variarse desde alrededor de 25 por ciento hasta al-  
rededor de 75 por ciento de peso. Una especie de disol-  
vente particularmente preferida o de diluyente preferido  
es dietileno glicol.

10 La sal (b) de carboxilato de hidroxialquildialquilamonio  
se define en la fórmula (II) arriba citada y puede pre-  
pararse por el método descrito en la patente de EE.UU. nº.  
3.010.973.

15 Alternativamente puede prepararse simplemente reuniendo  
la apropiada amina terciaria (V) óxido de alquileo (VI)  
y ácido carboxílico (VII) en cualquier disolvente que  
sea inerte a los reactivos y al producto (II) bajo las  
condiciones de preparación de acuerdo con la siguiente  
20 ecuación.

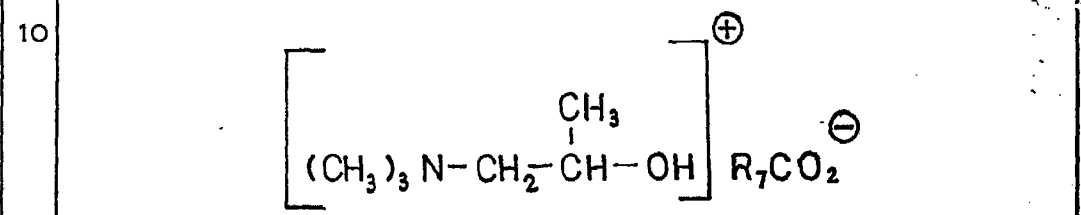


25 en que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> tienen el significado expues-  
to aquí más arriba. Los reactivos pueden emplearse en

1           proporciones equimolares, pero ventajosamente la amina  
(V) se emplea en un exceso desde alrededor de 10 moles  
por ciento hasta alrededor de 100 moles por ciento. Los  
5           reactivos se agitan durante un periodo desde alrededor  
de 1 hora hasta alrededor de 24 horas a una temperatura  
desde alrededor de 5°C hasta alrededor de 50°C. Puede  
emplearse cualquier disolvente a condición de que no  
reaccione preferencialmente con los compuestos V, VI ó  
10           VII bajo las condiciones arriba expuestas. Un grupo de  
disolventes particularmente preferido consisten en etileno  
glicol, propileno glicol, butileno glicol, dietileno  
glicol, dipropileno glicol, dibutileno glicol y  
semejantes. Un disolvente más preferido es dipropileno  
15           glicol.  
Hablando en general, el disolvente, en que se prepara  
la sal (II) no se separa después de completar la rea-  
cción y la solución se emplea directamente en la combi-  
nación de catalizador.  
20           Además, si se ha empleado un exceso de amina, (V) en la  
preparación de (II) opcionalmente, puede dejarse en la  
solución. En una ejecución preferida, el exceso de ami-  
nas es separado preferentemente calentando la solución  
de reacción al vacío.  
25           Opcionalmente, pueden emplearse co-disolventes en con-  
junción con los disolventes arriba discutidos, bien sea  
durante la preparación de (II) o preferentemente para  
ayudar en la solubilización de (II). Codisolventes tí-  
picos incluyen los alcoholes tales como metanol, etanol,

30

1 butanol, isopropanol y semejantes; los disolventes apró-  
ticos y polares, tales como dimetilformamida dimetilace-  
tamida, dimetilsulfóxido y semejantes; los disolventes  
5 clorados tales como cloroformo, monofluorotriclorometano  
y semejantes. Un codisolvente preferido es cloroformo.  
Um grupo particularmente preferido de sales de carboxi-  
lato de hidroxialquiltrialquilamonio (b) son aquellas  
que tienen la fórmula



15 en que R<sub>7</sub> es como se define arriba.  
El componente (b) se emplea ventajosamente en la combi-  
nación cocatalizadora en una proporción desde alrededor  
de 4 moles por ciento hasta alrededor de 63 moles por  
20 ciento de dicha combinación de (a), (b) y (c), preferen-  
temente desde alrededor de 8 moles por ciento hasta al-  
rededor de 46 moles por ciento y más preferentemente des-  
de alrededor de 10 moles por ciento hasta alrededor de  
25 36 moles por ciento. Similarmente al componente (a) las  
proporciones pueden variarse dentro de los alcances es-  
pecificados a la extensión de que el tanto por ciento  
total molar de (a) más (b) más (c) sea equivalente a 100,  
como se ha expuesto más arriba.  
30 Son ejemplos ilustrativos del componente (b),

1      Formato de 2 -hidroxietiltrimetilamonio,  
         Formato de 2-hidroxietiltriethylamonio,  
         Formato de 2-hidroxietiltributilamonio,  
         Formato de 2-hidroxietildietilmetilamonio,  
5      Formato de 2-hidroxietildipropilmetilamonio,  
         Formato de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,  
         Acetato de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,  
         Propionato de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,  
         Butirato de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,  
10     Hexanoato de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,  
         2-etilhexanoato de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,  
         Formato de 2-hidroxi-butiltrimetilamonio,  
         Acetato de 2-hidroxi-hexiltrimetilamonio, y sus mezclas.  
15     Un grupo más preferido consiste en formato de 2-hidro-  
         xipropiltrimetilamonio y 2-etilhexanoato de 2-hidroxi-  
         propil-trimetilamonio.  
20     En una ejecución preferida del invento, la sal (b) de  
         carboxilato de amonio es empleada en la combinación de  
         cocatalizadora como una solución en un disolvente o mez-  
         clla de codisolvente, según se ha expuesto aquí anterior-  
         mente. La concentración de sal (b) disuelta en el solu-  
25     yente no es crítica y puede variar desde alrededor de  
         25 por ciento de peso hasta alrededor de 75 por ciento  
         de peso. Cuando se emplean codisolventes la proporción  
         de partes de peso de un disolvente a otro puede variar  
         desde alrededor de 4 : 1 a 1 : 4 y preferentemente des-  
         de alrededor de 2 : 1 hasta alrededor de 1 : 2. Una mez-  
30     clla preferida de codisolvente- comprende cloroformo y

1 dipropileno glicol en la proporción de alrededor 2 : 1 partes de peso respectivamente. Una concentración preferida de sal (b) disuelta en esta mezcla es desde alrededor de 30 por ciento de peso hasta alrededor de 60 por ciento de peso.

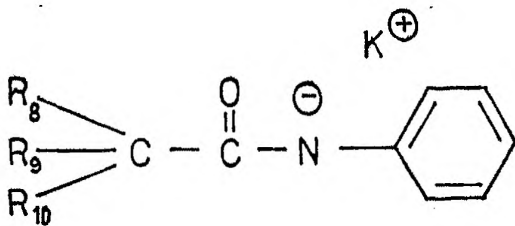
5 El tercer componente (c) es una sal de metal de álcali seleccionada del grupo consistente en (i) una sal de amida definida en la fórmula (III) arriba citada e (ii) una sal de ácido carboxílico, definida en la fórmula (IV) arriba mencionada. El componente (c) se emplea ventajosamente en la combinación cocatalizadora en una proporción desde alrededor de 6 moles por ciento hasta alrededor de 77 moles por ciento de dicha combinación, preferentemente desde alrededor de 15 moles por ciento hasta alrededor de 57 moles por ciento, y más preferentemente desde alrededor de 18 moles por ciento hasta alrededor de 43 moles por ciento. Similarmente a los componentes (a) y (b) las proporciones pueden variarse dentro de los alcances especificados en la extensión en que el importe total de tanto por ciento molar de (a) más (b) más (c) equivalga a 10<sup>0</sup> según se ha expuesto arriba.

15  
20 La sal de amida (i) se define en la fórmula (III) arriba citada y se describe plenamente, incluyendo su método de preparación, en la patente de EE.UU. nº.3.896.052 cuya exposición se incorpora en la presente como referencia.

25 Un grupo particularmente preferido de sales de amida, consiste en el que tiene la fórmula

30

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



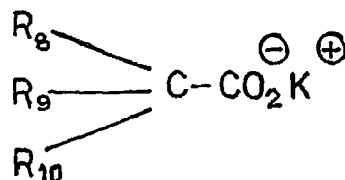
en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> son como se ha definido arriba.  
 Son ejemplos ilustrativos de los compuestos de sal de amida,

- N-fenilacetamida de sodio,
  - N-fenilacetamida de potasio,
  - N-fenilacetamida de litio,
  - N-fenilpropionamida de potasio,
  - N-fenilbutiramida de potasio,
  - N-fenilvaleramida de potasio,
  - N-fenilhexamida de potasio,
  - N-fenil-2-metilpropionamida de potasio,
  - N-fenil-2-metilhexamida de potasio,
  - N-fenil-2-metilhexamida de potasio y sus mezclas
- Una sal de amida particularmente preferida es N-fenil-2-etilhexamida de potasio.

En una ejecución preferida del invento, la sal de amida (i) se emplea en la combinación de cocatalizador como una solución en un disolvente o mezcla de codisolvente. Disolventes y codisolventes, que pueden ser usados para solubilizar la sal de amida (i) son los mismos disolventes y codisolventes expuestos más arriba para uso con las sales de carboxilato de amonio (b). La concentración

1 de sal (i) disuelta en el diluyente, no es crítica y puede variar desde alrededor de 25 por ciento hasta alrededor de 75 por ciento, de peso. Cuando se emplean codisolventes similarmente a las sales (b) de carboxilato de amonio expuesto arriba, la proporción en partes de peso de un disolvente respecto al otro puede variar desde alrededor de 4 : 1 hasta alrededor de 1:4 preferentemente desde alrededor de 2:1 hasta alrededor de 1:2. Una mezcla preferida de codisolvente para uso en la solubilización de la sal de amida (i) se componen de etileno glicol y dimetil-formamida en la proporción de alrededor de 1:2 parte de peso.- Una concentración preferida de la sal (i) disuelta en esta mezcla es de alrededor de 30 por ciento de peso hasta alrededor de 60 por ciento de peso.

5  
10  
15  
20 La sal de ácido carboxílico (ii) se define en la fórmula (IV) y resultará fácilmente evidente a los expertos en la materia de que sales de metal de álcali simples y fácilmente disponibles de ácidos carboxílicos alifáticos caen dentro de esta clase. Un grupo particularmente preferido de sales de ácido carboxílico es aquél que tiene la fórmula



30 en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, y R<sub>10</sub> son como se define arriba. Ejemplos ilustrativos de las sales de ácidos carboxílicos

1 son

Acetato sódico,  
Acetato potásico,  
Acetato lítico,  
5 Propionato sódico,  
Propionato potásico,  
Propionato lítico,  
Butirato potásico,  
Valerato potásico,  
10 Hexanoato potásico,  
2-metilpropionato potásico,  
2-metilhexanoato potásico,  
2-etilhexanoato potásico y sus mezclas.

15 Un grupo particularmente preferido de sales consiste en acetato potásico y 2-etilhexanoato potásico.

En una ejecución preferida del invento, la sal carboxi-  
lica (ii) se emplea en la combinación cocatalizadora como  
una solución en un disolvente o mezcla de codisolvente.

20 Puede emplearse cualquier disolvente a condición de que no reaccione con el componente (ii). Un grupo preferido de disolventes consiste en etileno glico, propileno glicol, butileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, dibutileno glicol, y semejantes. Un grupo particu-  
25 larmente preferido consiste en etileno glicol y dipropileno glicol. La concentración de la sal disuelta en el disolvente o diluyente no es crítica y puede variar desde alrededor de 25 por ciento hasta alrededor de 75 por cien-  
30 to de peso, preferentemente desde alrededor de 25 por

1        ciento hasta alrededor de 60 por ciento de peso.  
Em una ejecución preferida del presente invento, un poli-  
isocianato orgánico es convertido en un polímero celular  
en presencia de un agente hinchador. Las espumas o poli-  
5        meros celulares se preparan usando técnicas bien conocidas  
a los expertos en la materia; véase cualesquiera de las  
referencias arriba citadas para enseñanzas extensas res-  
pecto a la preparación de polímeros celulares. Los poli-  
10        meros celulares, producidos de acuerdo con el presente  
invento, cuando se analizan por métodos espectroscópicos  
infrarojos exponen la fuerte absorción a 7,05  $\mu$ , que es  
la identificación característica para el anillo de iso-  
cianurato.  
15        Em una ejecución más preferida del presente invento los  
poliisocianuratos celulares se emplean en la preparación  
de laminados de espuma expuestos con mayor detalle más  
abajo. Es en la preparación de dichos laminados, donde  
residen las ventajas más atractivas e inesperadas del  
20        presente invento. La inestabilidad de un componente epo-  
xi, en combinación con otros ingredientes de espuma, siem-  
pre ha exigido el uso de tres corrientes separadas de  
componentes en la preparación a máquina, de espumas de  
poliisocianurato. Esto ha impedido la aceptación y pro-  
25        ducción de espumas de poliisocianurato en la tecnología  
de laminados debido al hecho de que la mayoría de las  
máquinas de laminación de espuma están equipadas sólo  
para la mezcla de dos componentes. Son frecuentemente,  
30        la combinación de cocatalizador del presente invento que

1 procura un sistema de corriente de dos componentes, por  
lo que un componente o corriente incluye el componente  
de isocianato orgánico, mientras que el segundo componen-  
te o corriente incluye la cantidad menor de polioliol y la  
5 combinación catalizadora. Agentes hinchadores e ingredien-  
tes opcionales pueden estar presentes en alguna o en am-  
bas corrientes. Debe entenderse que la combinación cata-  
lizadora del presente invento no está limitada a la téc-  
nica de dos corrientes. Puede emplearse cualquier número  
10 de corrientes disponibles o deseable.

Es otra ventaja para el flujo procedente del uso de la  
combinación de cocatalizador del presente invento, los  
excelentes perfiles de subida y de cura de fraguado, in-  
cluyendo buenos y prolongados tiempos de crema, que per-  
15 miten manipulación de los enfrentadores de laminado y  
mezcla de espuma, seguido de cura rápida procuran una  
eficaz producción de laminado.

Los polioliol empleados al preparar espumas de poliisocia-  
20 murato, de acuerdo con el presente invento, incluyen cua-  
lesquiera de los polioliol expuestos en las patentes de  
EE.UU. 3.745.133 y 3.423.344 cuyas exposiciones se in-  
corporan aquí ambas como referencia o cualesquiera de  
aquellas conocidas en la técnica, que puedan ser útiles  
25 como componente menor en la preparación de espumas de  
poliisocianurato; véase arriba. Dichos polioliol pueden  
ser añadidos separadamente durante la trimerización del  
componente de poliisocianato o pueden hacerse reaccionar  
30 seriamente con el poliisocianato para formar un prepo-

1 número terminado de isocianato, que es subsiguientemente  
trimerizado. Los polioles se emplean ventajosamente en  
el alcance desde alrededor de 0,01 equivalente hasta al-  
rededor de 0,5 equivalente por cada equivalente de iso-  
5 cianato y preferentemente desde alrededor de 0,1 equi-  
valente hasta alrededor de 0,35 equivalente.

Una clase particularmente preferida de polioles consiste  
en los poliéteres, por ejemplo, los polioxialquilenos  
glicoles, tales como los polioxietileno glicoles en el  
10 alcance de peso molecular desde alrededor de 200 hasta  
alrededor de 600. Estos compuestos se preparan por la  
adición de óxido de etileno al agua, etileno glicol o  
dietileno glicol. También están incluidos los polioxi-  
propileno glicoles, preparados por la adición de óxido  
15 de 1,2 propileno al agua, propileno glicol, etc. Y los  
polioles que son mezclas de 20 a 90 por ciento de peso  
de (a) el producto obtenido por la reacción de 2 a 5 mo-  
les de alquilenos (se prefiere- óxido de propileno) con  
un equivalente de amina de una mezcla de poliaminas, ob-  
tenida por condensación ácida de anilina y formaldehído  
20 y de 10 a 80 por ciento de peso de (b) un poliol suple-  
mentario de peso equivalente de 30 a 200, y funcionalidad  
de 2 a 6 inclusive. Dichos polioles mixtos se pre-  
25 paran de acuerdo con la patente de EE.UU. 3.423.344 y el  
número general de hidroxilo de las mezclas cae dentro  
del alcance de 280 a 650.

Los poliisocianatos, empleados en la preparación de es-  
30 pumas de poliisocianuratos, de acuerdo con el presente

1 invento, pueden ser cualesquiera de los poliisocianatos  
orgánicos, empleados convencionalmente en la técnica para  
este propósito anteriormente; véase la técnica arriba ci-  
5 tada. Ventajosamente, con el fin de obtener espumas te-  
niendo resistencia térmica excepcionalmente alta y fuerza  
estructural, los poliisocianatos, empleados en el proce-  
dimiento del invento, son polimetileno, polifenil, polii-  
socianatos, particularmente aquellos expuestos en la pa-  
10 tente de EE.UU. 3.745.133. Una forma particularmente pre-  
ferida de polimetileno polifenil poliisocianato es una  
que tiene una acidez expresada como "% HCl caliente" de  
menos de alrededor de 0,1 por ciento. Se conocen en la  
técnica varios métodos para reducir la acidez a tales  
15 niveles. Un procedimiento particularmente útil es aquél  
expuesto en la patente de EE.UU. 3.793.362. Este último  
procedimiento comprende el tratar el poliisocianato con  
0,25 hasta un equivalente de epóxido monómero para cada  
equivalente de ácido, presente en el poliisocianato.  
20 Um poliisocianato más preferido es una mezcla conteniendo  
desde alrededor de 30 por ciento hasta alrededor de 85  
por ciento de peso de metileno bis (fenil isocianato) y el  
resto de dicha mezcla comprende polimetileno polifenili-  
socianatos de una funcionalidad superior a 2,0.  
25 Al poner en práctica la preparación de espumas de polii-  
socianuratos de acuerdo con el procedimiento del invento  
y en particular espumas de poliisocianurato para la pre-  
paración de laminados de espuma se utilizan los procedi-  
30 mientos y equipos convencionales en la técnica. Las pro-

1 porciones de cocatalizador son elegidas de modo que, para  
cada equivalente de poliisocianato presente en la mezcla  
de reacción, se emplean desde alrededor de 0,00145 hasta  
alrededor de 0,0087 equivalente, preferentemente desde  
5 alrededor de 0,003 hasta alrededor de 0,0058 equivalente  
y más preferentemente desde alrededor de 0,00365 hasta  
alrededor de 0,0051 equivalente de dicha sal de glicina  
(a); desde alrededor de 0,00062 hasta alrededor de 0,00  
41 equivalente, con preferencia desde alrededor de 0,001  
10 hasta alrededor de 0,0041 equivalente y más preferente-  
mente desde alrededor de 0,001 hasta alrededor de 0,0031  
equivalente de dicho carboxilato de hidroxialquiltrial-  
quillamonio (b); y desde alrededor de 0,00087 hasta al-  
rededor de 0,007 equivalente, con preferencia desde al-  
rededor de 0,00175 hasta alrededor de 0,00525 equivalen-  
te y más preferentemente desde alrededor de 0,00175 has-  
ta alrededor de 0,0035 equivalente de dicha sal de me-  
tal de álcali (c). Los pesos equivalentes de los com-  
puestos (a), (b) y (c) son los mismos que sus respectivos  
20 pesos molares.

Los agentes espumantes y otros aditivos opcionales ta-  
les como agentes dispersantes, estabilizadores de células  
surfactantes, retardantes de llamas y semejantes, pueden  
25 emplearse de acuerdo con las enseñanzas de la referencia  
incorporada. Una clase particularmente preferida de  
aditivos retardantes de llama son los retardantes de  
llama conteniendo fósforo, tales como: tris (2-cloro-  
30 til)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, tris(2-3-dibro-

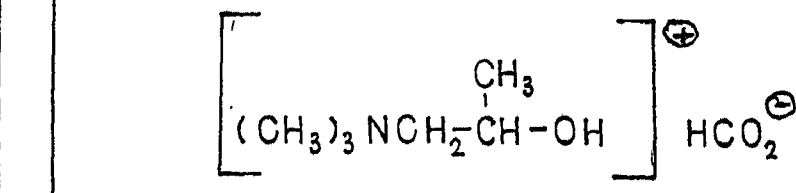
1 moproxil)fosfato, tris (1,3-dicloroisopropil)fosfato y  
semejantes, .

5 Como se ha dispuesto arriba, el uso de la combinación co-  
catalizadora del invento da por resultado la fácil infor-  
mación de material de tablero laminado de espuma. Procura  
las características del subida de espuma necesarias en  
las espumas de poliisocianurato del invento para permitir  
la producción continua de otro modo difícil, si no impo-  
sible, de tablero de laminado de espuma poseyendo grosor  
10 uniforme, excelentes propiedades adhesivas a todos los  
materiales revestidores de superficie, usados convencio-  
nalmente en la técnica y el contacto, libre de arrugas,  
entre la espuma resultante y el material revestidor de  
superficie. La combinación de catalizador del invento  
15 también procura las propiedades ventajosas arriba enume-  
radas en un amplio alcance de grosores de tablero lamina-  
do desde alrededor de 1/2 pulgada hasta 4 pulgadas.

20 Maquinaria laminadora continua normalizada (tal como el  
equipo suministrado por la ADMIRAL EQUIPMENT CORPORATION  
Akron, Ohio) puede emplearse al preparar el tablero la-  
minado al que se hace referencia arriba. Las espumas de  
poliisocianurato, hechas de acuerdo con el invento, mues-  
25 tram excelente adherencia a una amplia variedad de mate-  
riales revestidores de superficie conocidos de los exper-  
tos en la materia, tales como: hoja de aluminio en varios  
grosores, papel alquitraminado, papel Kraft, combinación  
de hoja/Kraft/hoja, fieltro de asfalto, varios tipos de  
30 fieltro, el material cortado de papel, tránsito, polie-

1      tileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, combina-  
ción de fibra de vidrio en aluminio y semejante.  
Así, los productos celulares según el invento son parti-  
cularmente adecuados para la preparación de material de  
5      tablero laminado de espuma donde se requiera resistencia  
térmica, baja expansión de llama y baja generación de  
humo, a la combustión. Por ejemplo, el material de ta-  
blero laminado celular puede ser empleado en materiales  
aislantes como para cubiertas de tejados y aislamiento  
10     de paredes en todo tipo de construcción y especialmente  
en edificaciones industriales, La excelente resistencia  
a la distorsión y al cambio de volumen, bajo condicio-  
nes de temperatura elevada, hacen el material de tablero  
laminado particularmente adecuado para uso en aplicación  
15     de recubrimiento de tejado donde el material se somete  
a un alcance extremo de temperatura y otras aplicaciones  
donde ocurren similares condiciones ambientales.  
Las siguientes preparaciones y los siguientes ejemplos  
20     describen la manera y el procedimiento de hacer y usar  
el invento y exponen el mejor modo contemplado por los  
inventores para poner en práctica el invento, pero no  
deben estimarse como limitadores.

25                    Preparación 1  
                      2-hidroxipropiltrimetilamonio formato

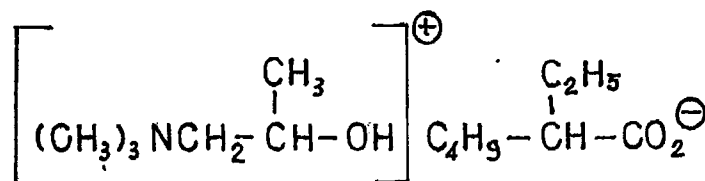


1 Un matraz de 50 ml. de tres bocas, equipado con un agita-  
 dor, termómetro, tubo de admisión de gas y condensador  
 de reflujo (protegido de humedad por un tubo de cloruro  
 5 cálcico) fue cargado con 4,8 gr. (0,105 mol) de ácido fór-  
 mico disuelto en 14,4 gr. de dipropileno glicol y enfria-  
 do a temperaturas de 0°- 5°C. Se hizo burbujear trimeti-  
 lamina, 7,3 gr. (0,12 mol) dentro de la solución. Des-  
 pués de ello se añadieron 6,1 gr. (0,105 mol) de óxido  
 10 de propileno. La solución fue calentada a 45°C durante  
 1 hora. Después de reposar durante la noche la solución  
 residual fue analizada por resonancia magnética de car-  
 bono (usando un espectrómetro de Varian CPT-20, bloqueado  
 sobre D<sub>2</sub>O interno) y espectroscopia infra-roja y se iden-  
 15 tificó como la solución de dipropileno glicol de 2-hidro-  
 xipropiltrimetilamonio formate.

La solución que contenía aproximadamente 54 por ciento  
 de peso del formate, fue usada directamente como compo-  
 nente cocatalizador en el presente invento.

20 Preparación 2.

2-hidroxipropiltrimetilamonio 2-etilhexa-  
 moato.



1 Um matraz de 50 ml. de tres bocas, equipado como en la  
preparación 1, fue cargado con una solución de 1,44 gr.  
(0,01 mol) de ácido 2-etilhexanoico, disuelto en 2,5 gr.  
de diepropileno glicol y se enfrió a 5°C. Se hizo burbu-  
5 jear trimetilamina, 0,0 gr. (0,017 mol) dentro de la solu-  
ción, seguido de óxido de propileno 0,58 gr. (0,01 mol).  
La solución fue agitada durante la noche a 25°C y se eli-  
minó el exceso de trimetilamina al vacío usando un apar-  
to Roto-Vac a una presión de alrededor de 10 mm. y baño  
10 de agua caliente. La solución obtenida fue analizada por  
resonancia magnética de carbono y espectroscopia infra-  
roja y se identificó como la solución de dipropileno gli-  
col de 2-hidroxipropiltrimetilamonio 2-etilhexanoato.  
La solución contenía alrededor de 51 por ciento de peso  
15 de la sal de hexanoato.

Preparaciones 3 - 7.

Usando el procedimiento en importes molares expuestos en  
la preparación 1, pero sustituyendo los apropiados reac-  
20 tivos de amina, ácido y óxido de alquileno expuestos en  
la siguiente tabla, se prepararon las sales de las prepa-  
raciones 3 a 7 en dipropileno glicol (DPG) teniendo el  
respectivo contenido de tantos por ciento por peso de sal  
expuesto aquí. En la preparación 7, la sal es preparada  
25 originalmente en alrededor de 75 por ciento de peso en  
DPG y después se diluye con cloroformo para reducir el  
contenido al valor expuesto en la tabla.

1	Prep.	Amina	Acido	Oxido de al- quileno	% de peso en dipro- pileno glicol (DPG)
	3	Trimetila- mina.	Fórmico	Etileno	50
5	4	Trietila- mina.	Fórmico	Etileno	30
	5	Trimeti- lamina.	Acético	Propileno	70
	6	Trimetila- mina.	Butírico	Propileno	50
10	7	Trimetila- mina.	2-etil- hexanóico.	Propileno	54 en 2:1 de CHCl <sub>3</sub> = DPG

Ejemplo 1:

15 Las siguientes espumas rígidas de poliisocianurato expone-  
nen una comparación de las características de subida del  
perfil exotérmico de espuma, para espumas preparadas de  
acuerdo con el presente invento (Espumas B hasta F) con  
la Espuma A preparada de acuerdo con la técnica anterior.  
Fueron preparadas espumas como muestras de mezcla a mano  
20 reuniendo los varios componentes (como partes de peso)  
expuestas en la tabla I en vasos de 1/4. Un motor de pres-  
sa taladradora de alta velocidad equipado con una hoja  
agitadora se utilizó para mezclar cuidadosamente los in-  
25 gredientes. La mezcla fue rápidamente vertida en una ca-  
ja de cartón y se dejó subir libremente. Estas fórmulas  
de mezcla a mano para espumas E hasta F procuraron ca-  
racterísticas de subida, que son particularmente adecua-  
das para aplicación de laminado o de vertido a pié de  
30 obre, es decir, tiempos de crema extendidos, acompañados

1 por tiempos de cura de fraguado efectivamente rápidos.  
La espuma A preparada de acuerdo con la técnica anterior,  
exigió la combinación de catalizador de N-fenil-2-etilhe-  
xamina de potasio (catalizador A), N-(2-hidroxi-5-nonil-  
5 fenil)metil-N-metil glicinato de sodio (catalizador B),  
un epóxido (DER 330) y una amina terciaria (N,N-dimetil-  
ciclohexilamina) y se caracterizó por los perfiles de  
subida y de exotermia de espuma, expuestos en la Tabla  
I.

10 Las espumas C hasta F retuvieron la combinación de cata-  
lizador A y B; sin embargo, tanto el epóxido, como la  
amina, fueron remplazados por el componente simple, bien  
sea de la sal de formato de amonio cuaternario (cataliza-  
15 dor C) en el caso de la espuma C, o la sal de hexanoato  
de amonio cuaternario (catalizador D) en las espumas D  
hasta F. Los tiempos de subida para las espumas C hasta  
F fueron superiores a aquellas de la espuma A, exponiendo  
tiempos de crema aún más largos acompañados de curas de  
20 fraguado más rápidas que la última espuma. La comparación  
del perfil exotérmico para la espuma C con aquella de la  
espuma A, expone además la cura de fraguado más eficaz  
de las espumas preparadas de acuerdo con el presente  
25 invento sobre aquellas preparadas de acuerdo con la téc-  
nica anterior. Después de cada intervalo de medición de  
tiempo y alcanzada la temperatura máxima, la espuma C  
claramente registró temperaturas más altas. Un periodo de  
30 10 minutos para alcanzar la temperatura máxima en la  
espuma C fue observado.

1 La inclusión del ingrediente de epóxido en la técnica anterior en la combinación catalizadora del presente invento (espuma B) fue sin efecto sobre tiempos de subida y tuvo solamente un ligero efecto negativo sobre el perfil exotérmico, cuando se comparó con la espuma C. Este

5 demostró claramente que, cuando se usaba la combinación de catalizador de acuerdo con el presente invento, el componente de epóxido resulta superfluo.

10 Laminados de colocación manual fueron preparados usando las mismas fórmulas expuestas, tanto para la espuma D, como para la E, en que los ingredientes fueron mezclados y después vertidos, bien sea sobre el papel alquitranado o sobre Olinkraft 663 (hoja-Kraft-hoja). Una capa de papel alquitranado o de Olim-Kraft 663 se colocó inmediatamente sobre la mezcla líquida que se dejó subir. Después de ello, el laminado de muestra fue curado en un

15 horno durante 1,5 minutos a 200°F. Las muestras del laminado curado resultante tuvieron muy buen aspecto. Las caras intermedias tanto del fondo como de la cima, fueron lisas, con muy pequeña porosidad.

TABLA I

Espuma	A	B	C	D	E	F
Ingredientes:						
Componente A:	1 134	134	134	134	134	134
Polisocianato I						
I-5340 <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1
R-11B	17.1	12.5	10.8	10.8	10.8	10.8

	Espuma	A	B	C	D	E	F
1	Componente B:						
	Poliol I <sup>3</sup>	45	45	45	45	45	45
	DC-193 <sup>4</sup>	1	1	1	1	1	1
5	R-11B	15	22	22	22	22	22
	Componente C:						
	DER 330 <sup>5</sup>	6	6				
	R-11B	1.5	3				
	Componente D:						
10	Catalizador A <sup>6</sup>	2.54	1	1	1	0.6	0.8
	Catalizador B <sup>7</sup>	1.27	3	3	3	1.8	2.4
	N,N-dimetilciclohexilamina	0,19					
	Catalizador C <sup>8</sup>		1	1			
15	Catalizador D <sup>9</sup>				1	0,6	0,9
	Características de subida:						
	(minutos:segundos)						
	Mezcla	:08	:07	:07	:07	:07	:07
20	Crema	:14	:15	:17	:15	:24	:18
	Iniciación	:15	:17	:19	:16	:25	:20
	Gel	:58	:42	:38	:35	1:06	:44
	Subida	1:30	:60	:55	:45	1:25	:60
	Firme	1:45	:50	:45	:45	1:25	:55
25	Libre de pegajosidad	3:00	1:15	1:10	1:15	3:00	1:30
	Exotermia de espuma (°F)						
	1 minuto	140	187	206			
	2 minutos	243	258	268			
30							

1	Espuma	A	B	C	D	E	F	
	3 minutos	264	277	284				
	Máximo	289	288	298				
	Tiempo (minutos: segundos).							
5	hasta máximo		7:30 10:00					
10	<p><sup>1</sup>El poliisocianato I es una mezcla de polimetileno poli-fenilixocianato, tratado con una cantidad menor de óxido monómero para reducir la acidez según se expone en la patente de EE.UU.3.793.362. La mezcla contuvo alrededor de 30 por ciento de peso de metilenobis/feniliso-cianato y el resto de dicha mezcla se componía de polime-tileno polifeniliso-cianatos, teniendo una funcionalidad mayor que 2;</p>							
15	Equivalente de isocianato = 140; acidez = 0,07%.							
20	<p><sup>2</sup>L-5340 es un surfactante de silicona, rígido de espuma suministrado por Unión Carbide Corporation, véase el bo-letín de Union Carbide F-42172A, Octubre de 1970.</p>							
25	<p><sup>3</sup>Este polio tiene un peso equivalente =139 y una funcio-nalidad media de 4,5 y es una mezcla de acuerdo con la patente de EE.UU.3.423.344 de (i) aproximadamente 75 por ciento de peso de un aducto de óxido de propileno y una mezcla de polifenilpoliamina con puente de metileno ob-tenida por condensación ácida de anilina y formaldehido y (ii) aproximadamente 25 por ciento de peso de un polie-tileno glicol de un alcance de M.W. de 190 a 210.</p>							
30	<p><sup>4</sup>DC-193: Un surfactante de silicona suministrado por Dow Corning Corp; véase "Dow Corning 193 Surfactant", Boletín</p>							

05-146, Febrero de 1966.

<sup>5</sup> DHR 330 es una resina epoxi basada en un bisfenol A suministrada por Dow Chemical Co., Midland, Mich.; equivalente epoxi por peso = 180-189, viscosidad = 7.000-10.000 cps 25°C.

<sup>6</sup> Catalizador A: Una solución compuesta de 45 por ciento de peso de N-fenil-2-etilhexamida de potasio, 27 por ciento de etileno glicol y 28 por ciento de dimetilformamida.

<sup>7</sup> Catalizador B: Una solución compuesta de 50 por ciento de peso de N-(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil-N-metil glicinato de sodio en dietileno glicol.

<sup>8</sup> Catalizador C: Una solución compuesta de 50 por ciento de peso de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio formato y 50 por ciento de dipropileno glicol.

<sup>9</sup> Catalizador D: Una solución compuesta de 54 por ciento de peso de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio 2-etilhexanoato, 27 por ciento de peso de cloroformo, 13,5 por ciento de dipropileno-glicol y 5,4 por ciento de ácido hexanóico.

Ejemplo 2.

A: propósitos de comparación, usando el procedimiento del Ejemplo 1 y los ingredientes (partes de peso) expuestos en la tabla II, se prepararon las siguientes espumas G hasta K de poliisocianurato rígido, ninguna de las cuales está de acuerdo con el presente invento. La espuma G fue una espuma rígida de poliisocianurato de acuerdo con la técnica anterior y se caracterizó por

1 un tiempo de crema extendido y rápido tiempo de subida, particularmente adecuado para la formación del tipo de laminado. La espuma H fue idéntica a la espuma G excepto que el catalizador A, B y la N,N-dimetilciclohexilamina fueron remplazadas por una parte de la solución de 2-hidroxipropildimetilamonio formato (catalizador C). Las características de subida resultantes para la espuma H en comparación con aquellas de la espuma G fueron demasiado lentas. Un incremento de catalizador de formato a dos partes en la espuma I dió por resultado características de subida demasiado rápidas.

5

10 Similarmente, las espumas J y K, en que 1 y 2 partes de una solución de 2-hidroxipropiltrimetilamonio 2-etilhexanoato (catalizador D) remplazaron el catalizador A, B y N,N-dimetilciclohexilamina de la espuma G, se observó que tenían, respectivamente, características de subida demasiado lentas y demasiado rápida.

15

TABLA II

Espuma	G	H	I	J	K
Ingredientes:					
Componente A:					
Poliisocianato I	134	134	134	134	134
R-11B	26	26	26	26	26
Componente B:					
Carbowax 400 <sup>1</sup>	25	25	25	25	25
DEN-431 <sup>2</sup>	8	8	8	8	8
DC-193	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

20

25

30

	Espuma	G	H	I	J	K
1	R-11B	4	4	4	4	4
	Componente C:					
	Catalizador A (véase Ej.1)	1				
5	Catalizador B (véase Ej.1)	4				
	N,N-dimetilciclohexilami- na	0,15				
	Carbowax 400	5	5	5	5	5
	Catalizador D(véase Ej.1)	1	2			
	Catalizador D(véase Ej.2)				1	2
10	Características de subidas: (minutos:segundos)					
	Mezcla.	:05	:05	:05	:05	:05
	Iniciación	0:15	0:35	:07	:20	:10
15	1ª subida				:40	
	2ª iniciación				1:00	
	Gel	:40	1:20	:10	1:00	:15
	Subida	:45	1:30	:12	1:20	:20
20	Buenos tiempos genera- les	Crema de- masido lenta	dema- siado rapido	muestra 2 subidas con in- tervalo entre 1ª y 2ª su- bidas, Inicia- ción demasiado larga.		Dema- siado rápido
25	<u>Notas al pié de la Tabla II:</u>					
	<sup>1</sup> Carbowax 400: Un producto de polietileno glicol de Union Carbide teniendo un alcance de peso molecular de 380 a 420.					
30	<sup>2</sup> DBN-431: Resina novolac epóxi de Dow, viscosidad de					

1 76.500 cps, a 25°C, véase "DEN epoxi Novolac Resins" ,  
The Dow Chemical Co., 1967, páginas 1-2.

Ejemplo 3

5 Se prepararon las siguientes espumas L hasta N rígidas  
de poliisocianurato, de acuerdo con el presente invento,  
usando el procedimiento del Ejemplo 1 y los ingredientes  
(partes de peso) expuestos en la Tabla III.

10 La sustitución del catalizador A de la espuma L por 1 par-  
te de una solución de acetato de potasio o de 2-etilhe-  
xanoato de potasio, según se expone en la Tabla III, pro-  
curaron las espumas M y N respectivamente, que se carac-  
terizaban por perfiles de subida que eran virtualmente  
15 idénticos al perfil de subida de la espuma L. Las espu-  
mas L, M y N tuvieron aspecto similar, y semejante estruc-  
tura celular y elasticidad.

TABLA III

Esputna	L	M	N
Ingredientes:			
Componente A:			
Poliisocianato I	134	134	134
L-5340	1	1	1
R-11B	13	13	13
Componente B:			
Poliol I	45	45	45
DC-193	0,7	0.7	0.7
R-11B	25.5	25.5	25.5
Componente C:			

	Espuma	L	M	N
1	Catalizador A			
	(véase Ej. 1)	1		
	Catalizador B			
5	(véase Ej. 1)	3	3	3
	Solución de acetato de potasio (30% de peso en etileno glicol)		1	
10	Solución de 2-étilhexanoato de potasio (50% de peso en dipropileno glicol)			1
15	Catalizador D (véase Ej. 1)	1	1	1
	Características de subida: (minutos:segundos)			
20	Mezcla	:10	:10	:10
	Iniciación	:15	:17	:15
	Gel	:60	:55	:45
	Subida	:75	:75	:70
25	Firme	:75	:75	:70
	<u>Ejemplo 4</u>			
30	Los siguientes laminados de espuma rígida de poliisocianurato se prepararon de acuerdo con el presente invento empleando los ingredientes y proporciones de peso, que se			

1 exponen en la Tabla IV. Una máquina laminadora Admiral  
(Admiral Equipment Corp., Akron, Ohio, subsidiaria de  
The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich), se usó con los com-  
ponentes "A", "B" y "C" a las temperaturas de 60°F para  
5 cada una. El paso de producción fue de 40 libras/minuto  
con un mezclador cónico modificado de tres etapas fun-  
cionando a 4.500 revoluciones por minuto y teniendo un  
diámetro de tobera de salida de 3/4". La velocidad del  
transportador fue de 25 pies/minuto y la temperatura del  
10 aire de la estufa de cura fue de 185°F. El grosor de la-  
minado fue de 2" y los revestidores de laminado fueron  
bien sea de papel alquitranado, o el papel Olinkraft 666-  
hoja/Kraft/hoja.

15 Las características de subida de espuma expuestas en la  
Tabla IV se observaron para las respectivas espumas de  
muestra O hasta T recogiendo muestras de cada lote de es-  
puma en una gram caja de carton. Cada muestra se carac-  
terizó por un periodo de iniciación extendido, seguido de  
20 un rápido tiempo de subida y de firmeza.

Aunque se emplearon tres componentes, como se ha expues-  
to en la Tabla IV, los laminados también pueden prepa-  
rarse a partir de dos componentes combinando B y C para  
aquellas máquinas laminadoras, que están equipadas sólo  
25 con funcionamiento para dos componentes.

La Tabla V expone las propiedades físicas de muestras de  
espuma de micleo tomadas de un laminado de papel de as-  
falto y un laminado de hoja/Kraft/hoja ambos preparados  
30 con la espuma O. Ambas muestras de espuma se caracteri-

1	zaron por buena resistencia al fuego y buenas propiedades físicas.						
	<u>TABLA IV</u>						
5	Espuma	O	P	Q	R	S	T
	Ingredientes:						
	Componente A:						
	Poliisocianato II <sup>1</sup>	139	139	139	139	139	139
	I-5340	1	1	1	1	1	1
10	R-11B	13	13	13	13	13	13
	Componente B:						
	Poliol I	45	45	45	45	45	45
	DC-193	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
15	R-11B	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5
	Componente C: A						
	Catalizador/(Véase Ej. 1)	0.8	1.3	1.6	1.0	2.0	0.56
	Catalizador B:						
	(Véase Ej.1)	2.5	1.3	0.8	1.0	0.67	1.7
20	Catalizador C						
	(Véase Ej.1)	0.8	0.67	0.8	1.0	0.67	1.1
	Carbowax-200 <sup>2</sup>	0.8	0.67	0.8	1.0	0.67	0.56
	Características de						
25	subida:(segundos)						
	Iniciación	18	28	28	25	23	22
	Gel	40	53	48	43	40	39
	Subida	50	65	63	54	50	53
30	Firme	50	65	63	54	50	53

Espuma	O	P	Q	R	S	T
Libre de pegajosidad.						80
<u>Notas al pié de la Tabla IV:</u>						
5	<sup>1</sup> Poliisocianato II es el poliisocianato derivado de la reacción de 5 partes de Carbowac 400 (definido en el Ejemplo 2) con 134 partes de poliisocianato I después de calentar la mezcla a alrededor de 140°F durante alrededor de 4 a 6 horas.					
10	<sup>2</sup> Carbowac-200: Un polietileno glicol, producto de Union Carbide, teniendo un alcance de peso molecular de 190 a 210.					
<b>TABLA V. Espuma laminada (Espuma O) Propiedades</b>						
15		Papel de asfalto		Hoja/Kraft/Hoja		
	Densidad, pcf	2,01		1,87		
	Índice de oxígeno (%) <sup>1</sup>	23,7		23,4		
	Friabilidad <sup>2</sup>	1,1%		1,4%		
20	Resistencia compresiva (psi)	13,2		9,9		
	Célula cerrada	91,7%		91,2%		
25	Ensayo ASTM E-84:					
	Régimen de expansión de llama (FSR)	35,9		23,1		
	Humo generado	250		190		
30						

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Notas al pie de la Tabla V:

<sup>1</sup>Ensayo de inflamabilidad, efectuado de acuerdo con el procedimiento ASTM D-2863 y comunicado como el contenido de oxígeno en tanto por ciento, requerido para sostener la combustión de muestra .

<sup>2</sup>Friabilidad según se mide por el ensayo ASTM C-421-61 durante un periodo de 10 minutos.

Ejemplo 5

Las dos siguientes espumas rígidas de poliisocianurato (espumas U y espuma V) se prepararon de acuerdo con el presente invento usando una técnica de mezcla manual expuesta en el Ejemplo 1 y los ingredientes y proporciones en partes de peso que se exponen en la Tabla VI.

Se emplearon dos componentes A y B . Un componente comprendiendo el poliisocianato I, el surfactante y Freon se mezclaron al mismo tiempo de la preparación de la espuma. El componente B fue preparado como un gran lote maestro, comprendiendo los ingredientes y las proporciones de peso que se exponen en la Tabla VI. La espuma U fue preparada usando el componente recién preparado B, mientras que la espuma V se preparó usando el componente B después de haber reposado durante 28 días.

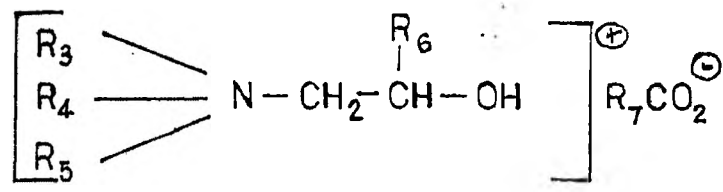
Las espumas se caracterizaron por características de subida , virtualmente idénticas, demostrando por ello la estabilidad a largo plazo de los ingredientes del componente B cuando se mezclaron entre sí.

TABLA VI

1	Espuma	U	V
	Ingredientes:		
	Componente A:		
5	Poliisocianato I	134	134
	L-5340	1	1
	R-11B	13	13
	Componente:		
	Poliol	45	45
10	DC-193	0.7	0.7
	R-11B	25.5	25.5
	Catalizador A (véase Ej.1)	1	1
	Catalizador B (véase Ej.1)	3	3
15	Catalizador D (véase Ej.1)	1	1
	Características de subida:		
	(minutos: segundos)		
	Iniciación	:15	:17
	Gel	:50	:50
20	Subida	:75	:70
	Firme	1:15	1:10
	La presente patente de invención recaerá en las siguientes reivindicaciones.		
25	<pre> o-o-o-o-o-o-o-o-o-o   o-o-o-o-o-o-o-o-o     o-o-o-o-o-o-o       o-o-o-o         o-o           o-o </pre>		
30			



1



5

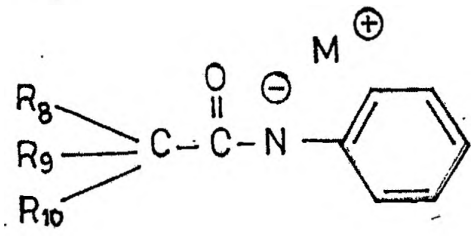
en que  $R_3, R_4, R_5$  pueden ser iguales o diferentes y representan alquilo, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono inclusive,  $R_6$  se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, y alquilo teniendo de 1 a 4 átomos de carbono inclusive y  $R_7$  se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo, teniendo de 1 a 8 átomos de carbono inclusive y

10

(c) Una sal de metal de álcali, seleccionada del grupo consistente en

15

(i) una sal de amida teniendo la fórmula



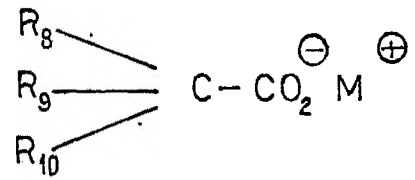
20

en que M es como se define más arriba,  $R_8, R_9$  y  $R_{10}$ , pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive; (ii) una sal de ácido carboxílico teniendo la fórmula

25

30

1



5

en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y M son como se ha definido aquí anteriormente.

10

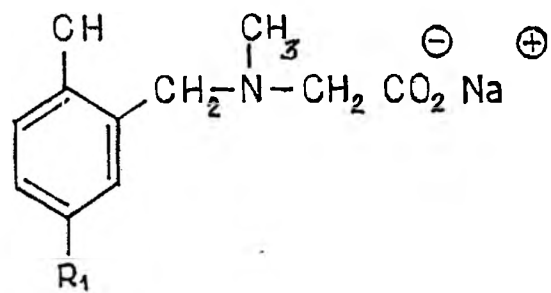
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato orgánico es un polimetileno polifenil poliisocianato.

15

3. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se reúnen en presencia de un agente hinchador:

- (A) un polifenilisocianato de polimetileno;
- (B) una cantidad menor de un polioli; y
- (C) una combinación catalizadora comprendiendo:
  - (a) una sal de glicina teniendo la fórmula

20

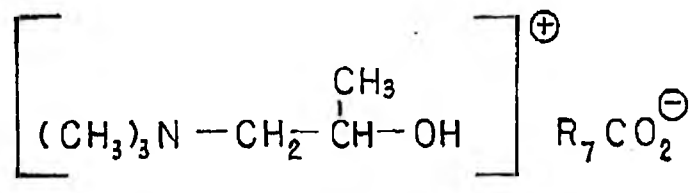


25

en que R<sub>1</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo, teniendo de 1 a 12 átomos de carbono;

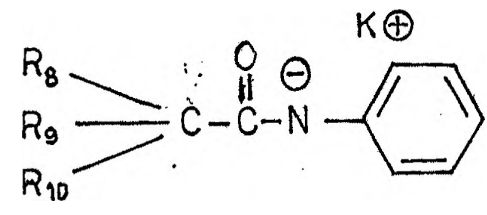
30

amonio, teniendo la fórmula



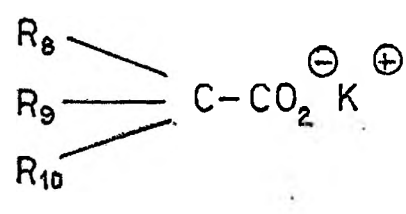
en que R<sub>7</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo teniendo de 1 a 8 átomos de carbono inclusive; y

(c) una sal de potasio, seleccionada del grupo consistente en (i) una sal de amida, teniendo la fórmula



en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive; e

(ii) una sal de ácido carboxílico teniendo la fórmula



en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son como se define arriba.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polimetileno polifenilisocianato es una mezcla conteniendo desde alrededor de 30 por ciento has-

20

1 ta alrededor de 85 por ciento de peso de metilenobis  
(fenilisocianato) y el resto de dicha mezcla comprende  
polimetileno, polifenilisocianatos de funcionalidad supe  
rior a 2,0.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracteriza  
do porque dicho poliisocianato ha sido tratado previamen  
te con alrededor de 0,25 equivalente hasta alrededor de  
1,0 equivalente de un epóxido monómero por equivalente  
de ácido presente en dicho poliisocianato para reducir  
10 acidez a menos de alreder de 0,10 por ciento.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracteriza  
do porque dicha sal de glicina (a) es N-(2-hidroxi-5-mc-  
nilfenil) metil-N-metil glicinato de sodio y está presen  
te en la forma de la solución de alrededor de 25 por cien  
to hasta alrededor de 75 por ciento de peso en dietileno  
glicol.

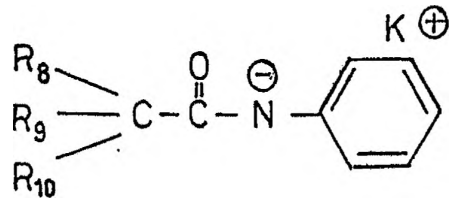
20 7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracteriza  
do porque dicha sal de amonio (b) es 2-hidroxi-propil-di-  
metilamonio formato y está presente en la forma de una  
solución desde alrededor de 25 por ciento hasta alrede  
dor de 75 por ciento de peso en dipropileno glicol.

25 8. Procedimiento según la reivindicación 3, caracteriza  
do porque dicha sal de amonio (b) es 2-hidroxi-propil-tri-  
metilamonio 2-etilhexanoato y está presente en la forma  
de una solución desde alrededor de 25 por ciento hasta  
alrededor de 75 por ciento de peso en dipropileno glicol.

30 9. Procedimiento según la reivindicación 3, caracteriza  
do porque dicha sal de potasio (c) es

*20*

1



5

em que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono inclusive.

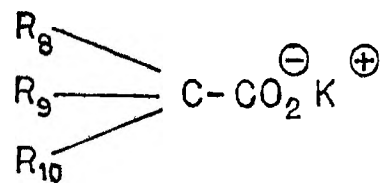
10

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha sal de potasio en N-fenil-2-etilhexamida de potasio y está presente en la forma de una solución desde alrededor de 25 por ciento hasta alrededor de 75 por ciento de peso en una mezcla de aproximadamente 1:1 de peso de etileno glicol y dimetilformamida.

15

11. Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque dicha sal de potasio (c) es

20



25

en que R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del consistente en hidrógeno alquilo desde 1 a 4 átomos de carbono inclusive.

30

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha sal de potasio es acetato de potasio y está presente en una solución desde alrededor de 25 por ciento hasta alrededor de 75 por ciento de peso en etileno glicol.

*Handwritten signature or mark*

1 13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracteriza-  
do porque dicha sal de potasio es 2-etilhexanoato de po-  
tasio y está presente en una solución desde alrededor de  
25 por ciento hasta alrededor de 75 por ciento de peso en  
5 dipropileno glicol.

14. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado porque se reúnen en presencia de un agente  
hinchador:

(A) una mezcla de polimetileno polifenilisocianato, con-  
10 teniendo alrededor de 30 por ciento hasta alrededor de  
40 por ciento de peso de metileno bis (fenilisocianato) y  
el resto de dicha mezcla comprende polimetileno polifeni-  
lisocianatos de funcionalidad superior a 2,0 y porque di-  
cha mezcla de polifenilisocianato ha sido previamente  
15 mezclada a temperatura ambiente con alrededor de 0,25  
equivalente hasta alrededor de 1,0 equivalente de un epó-  
xido monómero por equivalente de ácido, presente en dicho  
poliisocianato, para reducir la acidez a menos de alrede-  
dor de 0,10 por ciento;

(B) un importe menor de un poliol y

(C) una combinación catalizadora comprendiendo:

(a) N-(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil-N-metil glicinato de  
25 sodio, en que dicho glicinato está presente en la forma  
de una solución de alrededor de 50 por ciento de peso en  
dietileno glicol;

(b) 2-hidroxi-propil-trimetilamonio 2-etilhexanoato, en que  
dicho hexanoato está presente en la forma de una solución  
30 de alrededor de 54 por ciento de peso en alrededor de

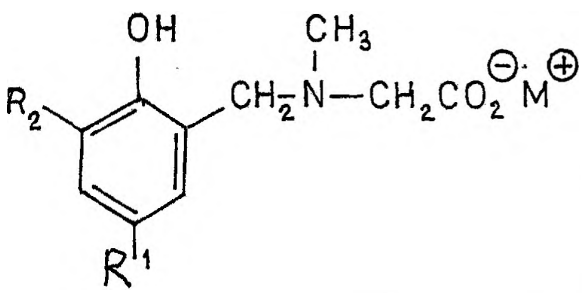
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

2:1 de mezcla por peso de cloroformo y dipropileno glicol, y

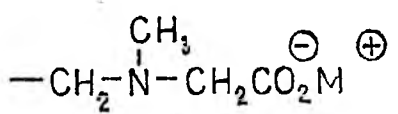
(c) N-fenil-2-etilhexamida de potasio, en que dicha hexamida está presente en la forma de una solución de alrededor de 45 por ciento de peso en alrededor de mezcla de 1:1 de peso de etileno glicol y dimetilformamida.

15. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se aplica una combinación cocatalizadora para la trimetización de un poliisocianato orgánico comprendiendo dicha combinación:

(a) desde alrededor de 11 hasta alrededor de 85 moles por ciento de una sal de glicina teniendo la fórmula



en que M es un metal de álcali, R<sub>1</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo teniendo de 1 a 12 átomos de carbono y R<sub>2</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y el grupo



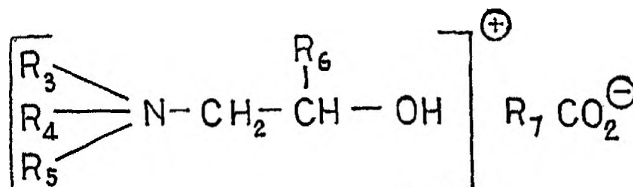
(b) desde alrededor de 4 hasta alrededor de 63 moles por ciento de una sal de carboxilato de hidroxialquiltrial-

26

1

quilamónio, teniendo la fórmula

5



10

en que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, pueden ser iguales o diferentes y representan alquilo teniendo de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, R<sub>6</sub> se selecciona del grupo consistente en hidrógeno y alquilo teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive y R<sub>7</sub> se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y alquilo teniendo de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive; y

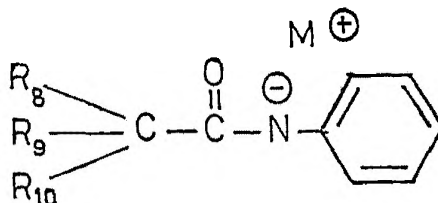
15

(c) desde alrededor de 6 hasta alrededor de 77 moles por ciento de una sal de metal de álcali, seleccionada del grupo consistente en

20

(i) una sal de amida teniendo la fórmula

25



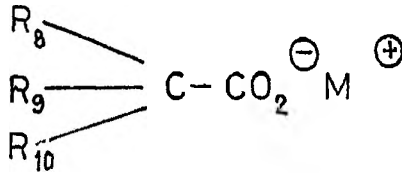
30

en que M es como se ha definido más arriba, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno y alquilo de 1 a 4 átomos

*Handwritten mark*

1 de carbono, inclusive; y

(ii) una sal de ácido carboxílico teniendo la fórmula



en que  $R_8$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  y M son como se define anteriormente

10 16.- "Procedimiento para la preparación de un polímero celular."

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Y cuya memoria descriptiva consta de 50 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15 Madrid, a 3 de Octubre de 1977.

CARLOS ROEB  
P. P.

Fdo.: Pedro Malanero

20

25

30

40