

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 470.307	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 30-5-1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 801.676	31-5-1977	EE.UU.

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

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO"
---

71 SOLICITANTE (S) OLIN CORPORATION (USSN 801.676)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06511, EE.UU.
--

72 INVENTOR (ES) Stephen Fuzesi
------------------------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-68.943)
--

jga

BAD ORIGINAL

Esta invención se refiere a la estabilización de aminas utilizadas como catalizadores en una composición constituida por un poliol halogenado, para la producción de espuma de poliuretano.

5 La espuma de poliuretano se prepara generalmente haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un poliol en presencia de un agente espumante y un catalizador para la reacción. Aunque se ha descrito en la técnica una diversidad de catalizadores para promover este tipo de reacción, los catalizadores más amplia y satisfactoriamente utilizados son las aminas alifáticas y cicloalifáticas incluyendo mezclas de las mismas con sales metálicas seleccionadas, tales como octoato estannoso. Estos catalizadores de aminas preferidos tienen un perfil de actividad que da como resultado características favorables de tratamiento de la espuma.

10 Se han descrito en la técnica composiciones catalíticas para espuma de poliuretano que incluyen sales de ciertas aminas y ácidos. Por ejemplo, la Patente de EE. UU. Nº 3.372.130, de Chess y otros, muestra un catalizador constituido por una amina terciaria y ácido fosfórico utilizado para controlar la velocidad de subida de la espuma. La Patente de EE.UU. Nº 3.706.687, de Rudzki, describe un catalizador de espumas constituido por una mezcla de una amina terciaria alifática y una sal de amina terciaria de un ácido alcohilarilsulfónico. En la Patente de EE.UU. Nº 3.728.291 de Carroll y otros, se emplea una sal de diformiato de trietilendiamina en combinación con hidroxilpropil-imidazol como composición catalítica para espuma de poliuretano. Ninguna de estas patentes, sin embar-

go, está orientada a una composición de espuma de poliuretano catalizada por aminas estabilizadas que comprende un poliol halogenado.

5 Los poliuretanos derivados de polioles halogenados exhiben grados variables de resistencia a la combustión; y, teniendo en cuenta la creciente demanda de espuma de poliuretano retardante de la llama, se han desarrollado numerosas composiciones de polioles halogenados para uso por la industria de los poliuretanos. Ilustrativos de 10 éstas son los poliéter-polioles que contienen dos o más halógenos como sustituyentes en un átomo de carbono alifático dentro de la molécula del poliol. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. Nos. 3.402.169 y 3.726.855.

15 Se ha descubierto recientemente que polioles halogenados, tales como los que se han citado antes, ejercen un efecto perjudicial sobre la estabilidad catalítica de los catalizadores amínicos. Así, cuando se ponen en contacto con tales polioles, las aminas se vuelven catalíticamente menos activas, haciéndose la disminución de la actividad 20 más pronunciada en el caso de un contacto prolongado. Este fenómeno, cuya naturaleza química no se conoce todavía completamente, se manifiesta por sí mismo particularmente en aquellas aplicaciones en las que el catalizador de amina se mezcla durante su preparación con el poliol halogenado y la mezcla se almacena o se expide como 25 tal para su uso posterior en la producción de espuma de poliuretano.

30 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ahora que las composiciones de polioles halogenados catalizadas por aminas pueden estabilizarse contra la degradación del catalizador durante el almacenamiento por

bloqueo del catalizador de amina con un ácido. De acuerdo con ello, conforme a la invención, se proporciona una composición de poliol catalítica mejorada que comprende un poliol halogenado y un catalizador de amina bloqueado con ácido, composición que puede utilizarse ventajosamente en la producción de espuma de poliuretano.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, la expresión "poliol halogenado" tiene por objeto abarcar cualquier poliol que contenga al menos un átomo de halógeno como sustituyente en un átomo de carbono alifático de la molécula del poliol, siendo el halógeno cloro, bromo, o una mezcla de los mismos. Estos polioles tienen usualmente 2-8 grupos hidroxilo e incluyen poliéter-polioles, poliéster-polioles y mezclas de los mismos. Sin embargo, se prefieren los poliéter-polioles con inclusión de mezclas de poliéter-polioles halogenados y exentos de halógeno.

Los poliéter-polioles incluyen los polioles oxialcoholados halogenados. Estos pueden prepararse por un método generalmente bien conocido en la técnica en el que se condensa un compuesto polihidroxiado, opcionalmente en presencia de un catalizador de oxialcoholación, con un óxido de alcoholeno halogenado o una mezcla de óxidos de alcoholeno halogenados y exentos de halógeno utilizando adición al azar o por etapas. La Patente de EE. UU. Nº 3.402.169, expedida el 17 de septiembre de 1969, a D.R. Jackson, proporciona una descripción detallada de este método. La descripción completa de esta patente de Jackson se incorpora aquí como anterioridad.

En la preparación de los poliéter-polioles ha-

logenados, puede emplearse cualquier compuesto polihidro-  
xilado, con inclusión de mezclas de tales compuestos y  
condensados de óxido de alcoholeno de los mismos, que  
contenga 2-8 grupos hidroxilo y sea adecuado para la reac-  
ción con un óxido de alcoholeno a fin de formar un poliéter.  
5 Así, se contempla una amplia gama de compuestos poli-  
hidroxilados para uso en la preparación de los poliéter-  
polioles halogenados. Como ilustración, los compuestos  
polihidroxiados incluyen etilenglicol, propilenglicol,  
10 isobutilenglicol, 2,3-butanodiol, 1,4-dihidroxi-2-butano,  
1,4-dihidroxiciclohexano, 2-butan-1,4-diol, 1,12-dihidro-  
xiocetadecano, glicerina, trimetilolpropano, sorbita, mani-  
ta, inosita, eritrita, pentaeritrita, sacarosa, dextrosa,  
metil-glucósido, 1,4-dimetilobenceno, glicerina, monocloro-  
15 hidrina, diglicerina, éter metílico de glicerina, mezclas  
de los mismos, y condensados de los mismos con óxido de  
alcoholeno, p.ej., óxido de etileno, óxido de propileno y  
óxido de butileno.

Los compuestos polihidroxiados incluyen tam-  
20 bién, como grupo preferido, los materiales basados en hi-  
dratos de carbono, particularmente materiales basados en  
dextrosa y sacarosa. Tal como se utiliza en la presente  
memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, la  
expresión "material basado en dextrosa" significa uno de  
25 los siguientes: una mezcla de dextrosa y agua, una mezcla  
oxialcoholada de dextrosa y agua, una mezcla de dextrosa  
y un alcohol polivalente alifático, una mezcla oxialcoholada  
de dextrosa y un alcohol polivalente alifático, una  
mezcla de dextrosa, agua, y un alcohol polivalente alifá-  
30 tico, o una mezcla oxialcoholada de dextrosa, agua y un

alcohol polivalente alifático. La dextrosa puede ser anhidra tal como d-glucosa o hidratada tal como  $\alpha$ -d-glucosa monohidratada. Del mismo modo, la expresión "material basado en sacarosa" significa uno de los siguientes: una mezcla de sacarosa y agua, una mezcla oxialcoholada de sacarosa y agua, una mezcla de sacarosa y un alcohol polivalente alifático, una mezcla oxialcoholada de sacarosa y un alcohol polivalente alifático, una mezcla de sacarosa, agua, y un alcohol polivalente alifático, o una mezcla oxialcoholada de sacarosa, agua, y un alcohol polivalente alifático. Alcoholes polivalentes alifáticos ilustrativos que pueden utilizarse en la preparación de los materiales basados en dextrosa y sacarosa incluyen, por ejemplo, los dialcoholes y trialcoholes alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, mezclas de los mismos y similares. Los materiales basados en dextrosa, particularmente las mezclas de dextrosa y un dialcohol o trialcohol alifático, son especialmente preferidos para uso en la preparación de poliéter-policloro halogenados que se emplean en la composición de la invención.

Cualquier relación molar adecuada de agua y/o alcohol polivalente alifático a dextrosa o sacarosa puede utilizarse en la preparación de los materiales basados en dextrosa y sacarosa a que se ha hecho referencia arriba. Generalmente se prefiere, sin embargo, emplear al menos aproximadamente 0,7, y más preferiblemente aproximadamente 0,9-4 moles de cada una de las sustancias agua y/o alcohol polivalente alifático por cada mol de dextrosa o sacarosa. Una descripción más detallada con relación a la

preparación de los materiales basados en dextrosa y sacarosa se proporciona en la Patente de EE.UU. Nº 3.741.921, expedida a favor de M. Lapkin el 26 de junio de 1973. La descripción total de esta patente se incorpora aquí como anterioridad.

En la preparación del poliéter-poliol halogenado, puede utilizarse cualquier óxido de alcoholeno, o mezcla de los mismos, que tiene uno o más átomos de halógeno como sustituyentes en un átomo de carbono alifático, siendo el halógeno cloro, bromo o una mezcla de los mismos, y el cual óxido de alcoholeno es capaz de reaccionar con un compuesto polihidroxiado para formar un poliéter-poliol. Si se desea, puede utilizarse una mezcla de un óxido de alcoholeno sustituido con halógeno y un óxido de alcoholeno exento de halógeno. Los óxidos de alcoholeno sustituidos con halógeno contienen usualmente un anillo epoxídico y tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Preferidos entre ellos son los epóxidos vecinales, particularmente aquéllos que tienen 3-4 átomos de carbono. Representativos de éstos incluyen epiclorhidrina, 3,3-dicloro-1,2-epoxipropano; 3,3-dibromo-1,2-epoxipropano; 3,3,3-tricloro-1,2-epoxipropano; 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano; 4,4,4-tribromo-1,2-epoxibutano; 4,4,4,3,3-pentacloro-1,2-epoxibutano; 1,1,1,4,4-pentacloro-2,3-epoxibutano; y mezclas de los mismos. Los óxidos de alcoholeno halogenados preferidos son aquéllos que tienen 3 halógenos en la molécula, siendo el halógeno cloro, tal como 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano.

Cualquier catalizador de oxialcoholación adecuado puede emplearse para promover la reacción del compues-

to polihidroxiado con el óxido de alcoholeno halogenado. Esto incluye catalizadores básicos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y catalizadores ácidos, tales como trifluoruro de boro y los derivados de esterato de los mismos. Los últimos catalizadores se emplean preferiblemente en la preparación de los poliéter-poliol que se deriven de compuestos polihidroxiados basados en hidratos de carbono.

Como es bien sabido en la técnica, la proporción relativa de óxido de alcoholeno, o mezcla de óxidos de alcoholeno, que se utiliza depende del índice de hidroxilo que se desea, en el producto de poliéter-poliol. De acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, se emplea una proporción suficiente de óxido de alcoholeno halogenado o mezcla de los mismos para dar un poliéter-poliol halogenado que tienen un índice de hidroxilo de aproximadamente 100-800, más preferiblemente aproximadamente 200-70 y aún más preferiblemente aproximadamente 250-650. Se prefiere también emplear tal proporción de óxido de alcoholeno halogenado que de un contenido de halógeno en el poliéter-poliol no inferior a aproximadamente 15%, más preferiblemente aproximadamente 20-80%, y todavía más preferiblemente aproximadamente 25-60% en peso.

El catalizador de amina que está estabilizado de acuerdo con la invención puede ser cualquier amina que actúe como promotor para la reacción de un poliisocianato orgánico con un polialcohol a fin de formar un poliuretano. Sin embargo, los catalizadores de amina preferidos son las alcohol-aminas terciarias convencionales. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva y en las reivindi-

caciones adjuntas a la misma, la expresión "alcoholamina terciaria" tiene por objeto incluir tales aminas, y mezclas de las mismas, que incluyen mono- y di-aminas. Son ilustrativas las mono- y diaminas terciarias alifáticas, las amines cicloalifáticas terciarias y los aminoalcoholes terciarios. La totalidad de estas aminas terciarias contienen usualmente de 3 a 10, y preferiblemente de 4 a 8, átomos de carbono.

Como ilustrativas de las aminas terciarias alifáticas pueden citarse las trialcoholmonoaminas tales como trimetilamina y trietilamina, las trialcoholen-diaminas tales como trietilendiamina, y las N,N,N',N' -tetraalcoholalcoholen-diaminas tales como N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina. Las aminas terciarias cicloalifáticas se ilustran por las dialcoholciclohexilaminas tales como dimetilciclohexilamina y dietilciclohexilamina; y los aminoalcoholes terciarios se ilustran por las dialcohol-alcoholaminas, tales como dimetiletanolamina y dimetilpropanolamina, las alcohol-dialcoholaminas tales como metildietanolamina y metildipropanolamina, y las trialcoholaminas tales como trimetanolamina, trietanolamina, dietanolpropanolamina, y tripropanolamina.

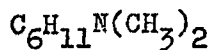
Los catalizadores de amina terciaria más preferidos para uso en la composición de la invención son trietilendiamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, y mezclas de los mismos. Es particularmente preferida una mezcla de dimetilciclohexilamina y dimetiletanolamina.

Cualquier proporción adecuada de la amina que sea efectiva para catalizar la reacción del polialcohol ha

logenado con isocianatos orgánicos puede emplearse en la composición de la invención. Así, se utilizan usualmente proporciones catalíticas tales como aproximadamente 0,02-5, preferiblemente aproximadamente 0,05-3, y más preferiblemente aproximadamente 0,075-2 partes por cada 100 partes en peso del poliol halogenado.

De conformidad con la invención, se utiliza un ácido bloqueante para estabilizar el catalizador amínico contra la desactivación gradual debida a la interreacción con los polioles halogenados. Como agente de bloqueo puede utilizarse cualquier ácido adecuado capaz de formar una sal estable con el catalizador amínico. Se prefieren ácidos carboxílicos relativamente débiles, con inclusión de ácidos alifáticos tales como los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, o valérico, o ácidos aromáticos tales como ácidos benzoicos. Es particularmente preferido el ácido fórmico.

La amina se bloquea por reacción con el ácido para formar una sal. Como se muestra más adelante en la Ejecución A, cuando se utiliza el agente bloqueante de ácido fórmico preferido y un catalizador de dimetilciclohexilamina para fines de ilustración, la amina terciaria reacciona con el ácido para formar una sal, el formiato de dimetilaminohexilo, bloqueando así la amina de modo que no pueda reaccionar o ser degradada por un poliol halogenado.



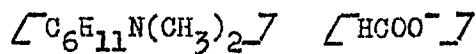
+



Dimetilciclohexilamina

Acido fórmico

(A)



Formiato de dimetilaminohexilo

La reacción de bloqueo puede llevarse a cabo por mezcla del catalizador amínico con el ácido antes de su incorporación en una premezcla de espuma de poliuretano. Preferiblemente, sin embargo, el bloqueo puede realizarse "in situ" por mezcla del agente de bloqueo ácido en la composición de premezcla de poliol halogenado antes de o simultáneamente a, la adición del catalizador amínico, cuando se está formulando la premezcla. Ventajosamente, pueden utilizarse condiciones de temperatura ambiente, aunque la reacción de bloqueo generalmente puede realizarse en una amplia gama de temperaturas, p.ej., desde aproximadamente -20 a aproximadamente 100°C.

Con objeto de bloquear eficazmente el catalizador amínico, se utiliza al menos aproximadamente una cantidad estequiométrica o un exceso sobre la cantidad estequiométrica de ácido, en relación con la cantidad de catalizador amínico. De acuerdo con ello, se utiliza generalmente aproximadamente 1 mol a aproximadamente 2 moles de ácido por mol de catalizador amínico, siendo una relación preferida aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,5:1.

La composición de polialcohol halogenada catalizada descrita en esta memoria se utiliza, de acuerdo con el procedimiento de la invención, en la preparación de es

5 puma de poliuretano. A este fin, dicha composición se ha-  
ce reaccionar con un poliisocianato orgánico en presencia  
de un agente espumante. En la realización de la reacción  
de formación de espuma se emplean técnicas convencionales,  
tales como el método en un solo paso o la técnica de pre-  
polímero. Se puede emplear cualquier composición de poliol,  
isocianato orgánico, agente espumante, catalizador, plas-  
tificante, y otros reactivos capaces de formar una mezcla  
de reacción de espuma de poliuretano.

10 Los poliisocianatos orgánicos utilizados en  
las espumas de poliuretano de esta invención incluyen to-  
luen-diisocianato, tal como la mezcla de isómeros 80:20  
o la mezcla de isómeros 65:35 de las formas isómeras 2,4-  
y 2,6-, etilen-diisocianato, propilen-diisocianato, meti-  
15 lenbis-(4-fenil-isocianato), 3,3'-bitoluen-4,4-diisociana-  
to, hexameten-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato,  
los isocianatos polímeros tales como polifenilen-polime-  
tilen-isocianato, y similares, y mezclas de los mismos.  
La cantidad de isocianato empleada en el presente proce-  
20 dimiento debe ser suficiente generalmente para proporcio-  
nar al menos aproximadamente 0,7 grupos NCO por grupo hi-  
droxi en el sistema de reacción, el cual incluye los polio-  
les, así como cualquier material adicional y/o agente es-  
pumante presente. En la práctica, el poliisocianato se uti-  
25 liza usualmente en una proporción tal que proporcione no  
más que aproximadamente 1,25 grupos NCO por cada grupo hi-  
droxi. Se hace referencia a un múltiplo de 100 de la rela-  
ción de grupos NCO a OH en el sistema de reacción como el  
"índice".

30 Se puede emplear cualquier agente espumante

adecuado o cualquier mezcla adecuada de agentes espumantes. Estos incluyen agentes espumantes inorgánicos, tales como agua, y agentes espumantes orgánicos que contienen hasta 7 átomos de carbono tales como los hidrocarburos halogenados, y los alcanos, alquenos, y éteres de peso molecular bajo. Agentes orgánicos ilustrativos incluyen monofluorotriclorometano, diclorofluorometano, diclorodifluorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, metano, etano, etileno, propileno, hexano, éter etílico, éter diisopropílico, mezclas de los mismos, etcétera. Se prefieren agua y alcanos polihalogenados de peso molecular bajo, tales como monofluorotriclorometano y diclorodifluorometano. La cantidad de espumante puede variar dentro de un amplio intervalo. Generalmente, sin embargo, los hidrocarburos halogenados se emplean en una cantidad que va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 75 partes en peso por cada 100 partes de polioles totales en el sistema de reacción de formación de la espuma; y generalmente se emplea agua en una cantidad que va desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes de polioles totales.

En la preparación de las espumas de poliuretano de la invención, se prefiere emplear cantidades relativamente pequeñas de un agente tensioactivo convencional a fin de mejorar adicionalmente la estructura alveolar de la espuma de poliuretano. Típicos de tales agentes son los aceites de silicona y los jabones, así como los copolímeros de bloques de siloxano-oxialcoholeno. La Patente de EE.UU. N.º 2.834.748, y T.H. Ferrigno, Rigid Plastic

Foams (Nueva York: Reinhold Publishing Corp., 1963, págs. 34-42), describen diversos agentes tensioactivos que son útiles para este propósito. Un grupo preferido de agentes tensioactivos son los polisiloxanos tales como los que pueden comprarse bajo la marca comercial "Niax L-5303". Generalmente se emplean hasta 2 partes en peso del agente tensioactivo por cada 100 partes de polialcohol total.

Para minimizar la fiabilidad superficial de las espumas de poliuretano resultantes, es a menudo deseable incorporar un poliol suplementario en la mezcla de reacción de formación de espuma. Se entiende que estos agentes dan como resultado esta disminución de la fiabilidad actuando de tal modo que aceleran el curado y reducen la viscosidad de la masa de la reacción de formación de la espuma. Los diversos polioles efectivos en esta misión de aditivos y sus métodos de empleo se conocen en la técnica y se ilustran en las descripciones de las Patentes de EE. UU. Nº 3.928.257 concedida a Fuzesi y otros, y 3.928.258, concedida a Alexander. Las descripciones completas de estas patentes se incorporan aquí como anterioridad. Ilustrativamente, los polioles suplementarios incluyen un grupo selecto de poliéter-polioles etoxilados.

Puede emplearse cualquier proporción adecuada del poliol suplementario que sea efectiva para reducir la fiabilidad de la espuma resultante sin interferir de cualquier otro modo con, o alterar perjudicialmente, sus propiedades. Usualmente se utiliza una proporción que está comprendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 35, preferiblemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 30 partes por cada 100 partes en peso del reactivo de po-

liol principal. La proporción requerida del poliol suplementario puede mezclarse ventajosamente con el reactivo amina-poliol, o bien puede añadirse por separado a la mezcla de la reacción de formación de la espuma.

5 Pueden incorporarse también otros diversos aditivos en la mezcla de la reacción de formación de la espuma, si se desea, tales como cargas, colorantes, plastificantes, desodorantes, y antioxidantes.

10 La invención descrita en esta memoria proporciona una vía fácil y sencilla para minizer el problema de la desactivación del catalizador resultante del contacto con un poliol halogenado. Así, se prepara una composición de poliol halogenado, para uso en la producción de espuma de poliuretano retardante de la llama, que comprende un catalizador amínico cuya actividad no esté sujeta a un deterioro sustancial durante el almacenamiento o durante el transporte. Tal composición es de utilidad particular en aquellas aplicaciones, p.ej., la generación in situ de las espumas de poliuretano, en que los ingredientes formadores de la espuma se suministran desde dos recipientes, uno de los cuales proporciona el isocianato orgánico exclusivamente o junto con una porción del reactivo constituido por el agente espumante, en tanto que el otro recipiente proporciona la totalidad de los reactivos restantes, p.ej., el poliol junto con el catalizador amínico, la totalidad o una parte del agente espumante, el agente tensioactivo y el poliol suplementario. Un aparato típico de formación de espumas utilizado en la realización de la generación in situ de espumas de poliuretano se describe en detalle en las Patentes de EE.UU. Nº 3.769.232 y

15

20

25

30

3.541.021; ambas descripciones de cuyas patente se incorporan aquí como anterioridad.

Los ejemplos que siguen se proporcionan para ilustrar la invención. En estos ejemplos, todas las partes y los porcentajes se expresan en peso a no ser que se especifique otra cosa.

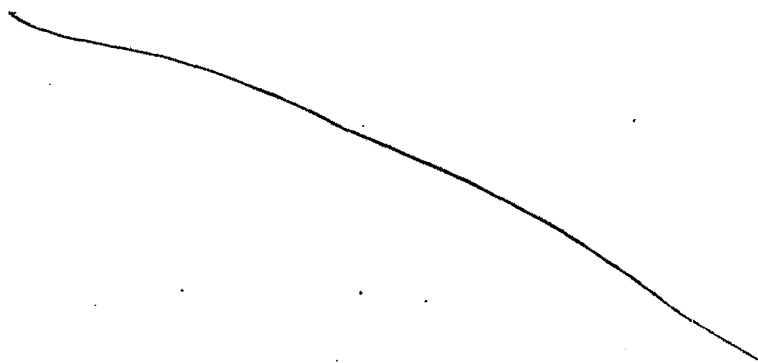
#### Ejemplos

Se preparó una serie de composiciones de poliol halogenado catalizadas con aminas por adición de catalizadores amínicos bloqueados y sin bloquear a un poliol halogenado. Las diversas muestras se analizaron en lo referente a pH, Cl<sup>-</sup> iónico, y N<sup>+</sup> disponible, antes y después de un envejecimiento a 60°C durante 90 horas. Una bajada del pH con el tiempo es una indicación del efecto de deshidrohalogenación sobre el poliol halogenado por el catalizador amínico. El cambio en el Cl<sup>-</sup> iónico presente (determinado por valoración) en la composición después del envejecimiento evidencia la cantidad de Cl<sup>-</sup> separado del poliol halogenado por formación de sal con un grupo amino del catalizador. El N<sup>+</sup> disponible consumido es una interpretación adicional de la reacción de desactivación del catalizador amínico y el poliol halogenado. Los resultados de estos análisis, resumidos en las Tablas I y II, indican claramente que por bloqueo con ácido del catalizador amínico, de acuerdo con la invención, el factor crítico de pérdida en la reactividad del catalizador amínico en una reacción de formación de espuma debido a desactivación por pre-reacción durante el almacenamiento con el poliol halogenado se minimiza eficazmente.

En las pruebas de producción, que se muestran en la Tabla III, las proporciones indicadas de los ingredientes del Lado I y del Lado II se mezclaron entre sí y se convirtieron en espuma en una caja de cartón cuadrada. Utilizando un cronómetro, se midieron los tiempos de producción -el "tiempo de crema", el "tiempo de gel", el "tiempo de no pegajosidad", y el "tiempo de subida"; las medidas de tiempo se efectuaron desde el momento que la mezcla se puso en la caja de cartón. El "tiempo de crema" es el tiempo transcurrido hasta el momento en que comienza la formación de espuma, durante cuyo tiempo la mezcla se transforma de un líquido en una crema o emulsión. El "tiempo de gel" es el tiempo transcurrido para que la espuma resultante se vuelva autosoportante como se demuestra por el hecho de que la espuma exhibe resistencia a ser penetrada por un instrumento romo. El "tiempo de no pegajosidad" es el tiempo mínimo transcurrido después del cual la espuma deja de ser pegajosa. El "tiempo de subida" es el tiempo transcurrido para que se complete la reacción de formación de la espuma o la expansión de la espuma.

25

30



Estabilidad del catalizador amínico en  
composiciones de polioles halogenados

TABLA I

Catalizador utilizado en la composición ①	pH		Cl <sup>-</sup> iónico		N <sup>+</sup> disponible consumido, %
	Antes del envejecimiento	Después del envejecimiento ②	Total después del envejecimiento ②	$\Delta Cl^-$ ③ %	
Trietildiamina	8,97	5,65	0,39	0,30	71
Dimetiletanol amina	9,87	8,39	0,76	0,67	87
Tetrametilbutanodiamina	9,97	8,07	0,80	0,71	72
Dimetilciclohexilamina	9,84	8,14	0,53	0,44	79
Trietilamina	10,51	7,98	0,83	0,74	105
Monoformiato de trietildiamina	5,49	5,22	0,21	0,12	7
Diformiato de trietilendiamina	4,85	4,76	0,17	0,08	10
Ninguno	4,31	3,37	0,12	0,03	--
Ninguno	4,19	3,49	0,10	0,01	--
Ninguno	4,32	--	0,09	--	--
Ninguno	4,20	--	0,09	--	--

① - Esta es una composición de un poliéter-poliol clorado que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 365, preparado por condensación, en presencia de éterato de trifluoruro de boro, de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano con una mezcla equimolecular de etilenglicol y  $\alpha$ -D-glucosa monohidratada, y 2,01% en peso de catalizador.

② - Envejecido a 60°C durante 90 horas.

③ -  $\Delta Cl^- = Cl^-$  total después del envejecimiento, menos  $Cl^-$  inicial en poliol sin envejecer exclusivamente.

TABLA II

Catalizador utilizado en la composición (1)	pH		Cl <sup>-</sup> iónico		N <sup>+</sup> dis- poni- ble consu- mido, %
	Antes del envejeci- miento	Después del en- vejeci- mien- to (2)	Total después del en- vejeci- miento (2), %	$\Delta$ Cl <sup>-</sup> (3) %	
Trietilen- diamina	9,10	5,84	0,32	0,13	33
Dimetiletanol- amina	9,55	8,37	0,65	0,46	58
Tetrametilbuta nodiamina	9,64	7,99	0,68	0,49	50
Dimetilciclohe- xilamina	9,66	7,82	0,61	0,42	75
Trietilamina	10,18	8,95	0,62	0,43	61
Monoformiato de trietilen diamina	5,73	5,75	0,34	0,15	8
Ninguno	6,34	5,80	0,21	0,02	--
Ninguno	6,33	6,30	0,19	--	--

(1) - Esta es una composición de un poliéter-po-  
liol clorado, que tiene un índice de hi-  
droxilo de aproximadamente 300, preparado  
por condensación de 4,4,4-tricloro-1,2-  
-epoxibutano con una mezcla equimolecular  
de hexanodiol, caprolactona, y dextrosa,  
y 2,0% en peso de catalizador.

(2) - Envejecido a 60°C durante 90 horas.

(3) -  $\Delta$ Cl<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> total después del envejeci-  
miento, menos Cl<sup>-</sup> inicial en polioli sin  
envejecer exclusivamente.

Características de producción de formulaciones de reacción  
de formación de espuma de polirol halogenado catalizadas  
con aminas estabilizadas

TABLA III

<u>Composición</u>	<u>Partes en Peso</u>						
<u>Lado I</u>							
Polirol halogenado (1)	100	100	100	100	100	100	100
Polirol suplementa- rio (2)	20	20	20	20	20	20	20
Agente tensioac- tivo (3)	2	2	2	2	2	2	2
<u>Catalizadores Amíni- cos Bloquesdos (4)</u>							
Formeto de dimetil- etanolamina	3	6	-	-	-	-	-
Monoformiato de tri- metilbutanodiamina	-	-	3	5	-	-	-
Formiato de dimetil- ciclohexilamina	-	-	-	-	5	-	-
Diformiato de trime- tilbutanodiamina	-	-	-	-	-	5	8
Agente de expansión (5)	36	36	36	36	36	36	36
<u>Lado II</u>							
Polimetilen-polife- nilisocianato (6) (índice 115)	117,5	117,5	117,5	117,5	117,5	117,5	117,5
<u>Tiempos de Produc- ción</u>	<u>Segundos</u>						
Tiempo de crema	40	18	25	14	30	22	12
Tiempo de gel	-	180	132	72	180	200	-
Tiempo de no pegajosidad	-	-	220	105	240	240	-
Tiempo de subida	-	-	-	130	300	-	-

5

① - Esta es una composición de un poliál-poliéter clorado que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 365, preparado por condensación, en presencia de éterato de trifluoruro de boro, de 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano con una mezcla equimolecular de etilenglicol y  $\alpha$ -D-glucosa monohidratada.

10

② - Copolímero de glicerina y caprolactona asequible comercialmente de Union Carbide bajo la marca comercial PCP-0300.

15

③ - Este es un copolímero de silicona-glicol descrito como agente tensioactivo Dow Corning <sup>®</sup> 193 en un Boletín de Dow Corning Nº 05-146, de agosto de 1968.

20

④ - Todos los catalizadores se diluyeron al 50/50 con tripropilenglicol; los formiatos se prepararon haciendo reaccionar el catalizador amínico con aproximadamente una cantidad estequiométrica de ácido fórmico en un medio disolvente de propilenglicol.

25

⑤ - Este es un agente de expansión de triclorofluorometano, asequible de DuPont bajo la marca comercial "Freon 11B".

30

⑥ - Este es un polimetilen-polifenilisocianato que tiene una funcionalidad de 2,6, asequible comercialmente de Upjohn bajo la marca comercial "PAPI".

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, que comprende hacer reaccionar una composición de polioli catalíticamente estable, que comprende un polioli halogenado y un catalizador amínico bloqueado con ácido, con un poliisocianato orgánico en presencia de un agente espumante.

15

2ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho polioli es un poliéter-polioli que es el producto de la condensación de un compuesto polihidroxiado que tiene de 2 a 8 grupos hidroxilo con un óxido de alcoholeno halogenado.

20

3ª. Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho compuesto polihidroxiado es un material basado en dextrosa o un material basado en sacarosa y dicho polioli tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 250-650.

25

4ª. Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que dicho óxido de alcoholeno halogenado contiene 3 ó 4 átomos de carbono y al menos 2 halógenos en la molécula.

30  
26029

5ª. Un procedimiento según la reivindicación 4ª,

en el que dicho óxido de alcoholeno halogenado es 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano.

5 6ª. Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que dicho catalizador amínico es una alcohol-amina terciaria.

7ª. Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que dicho catalizador amínico bloqueado con ácido es el producto de la reacción de un catalizador amínico con un ácido carboxílico.

10 8ª. Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dicho ácido carboxílico es ácido fórmico.

9ª. Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que dicho compuesto polihidroxiado es un material basado en dextrosa.

15 10ª. Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicho material basado en dextrosa es una mezcla de dextrosa y un dialcohol alifático o un trialcohol alifático.

20 11ª. Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que dicho material basado en dextrosa es una mezcla de dextrosa con etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, o una mezcla de los mismos.

25 12ª. Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dicho poliol halogenado se prepara con condensación, en presencia de trifluoruro de boro o un derivado de eterato del mismo, de dicho 4,4,4-tricloro-1,2-epoxibutano con una mezcla de aproximadamente 1 mol de d-glucosa monohidratada por mol de dicho etilenglicol.

30  
26029 13ª. Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que dicha alcohol-amina terciaria contiene 3-10

átomos de carbono y se selecciona del grupo constituido por una trialcohol-monoamina, una trialcoholen-diamina, una N,N,N',N'-tetraalcohol-alcoholen-diamina, una dialcoholciclohexilamina, una dialcohol-alcanolamina, una alcohol-dialcanol-amina, y una trialcanolamina.

14<sup>a</sup>. Un procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, en el que dicha trialcoholmonoamina es trimetilen- ó trietilamina, dicha trialcoholen-diamina es trietilen-diamina, dicha N,N,N',N'-tetraalcohol-alcoholen-diamina es tetrametil-butilendiamina, dicha dialcoholciclohexilamina es dimetilciclohexilamina o dietilciclohexilamina, dicha dialcohol-alcanolamina es dimetiletanolamina o dimetilpropanolamina, dicha alcohol-dialcanolamina es metil-dietanolamina o metil-dipropanolamina, y dicha trialcanolamina es trimetanolamina, dietanolpropanolamina, y tripopropanolamina.

15<sup>a</sup>. Un procedimiento según la reivindicación 14<sup>a</sup>, en el que dicha alcohol-amina terciaria se selecciona del grupo constituido por trietilendiamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametilbutilen-diamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, y mezclas de las mismas.

16<sup>a</sup>. Un procedimiento según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que dicha relación de ácido es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,5:1.

17<sup>a</sup>. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano.

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

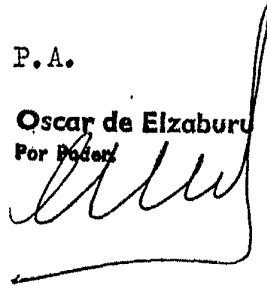
Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escri-

tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28.FEB.1979

P.A.

**Oscar de Elzaburu**  
Por Poder



5

10

15

20

25

30  
26029  
EBL.-