



**312877**

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMAS PLASTICAS"

- - - - -

Memoria descriptiva

Como es sabido, las materias espumadas o esponjas sirven como materiales aislantes en la construcción y en la técnica del aislamiento del calor, así como para amortiguar vibraciones mecánicas.

5            Se ha descubierto un procedimiento para la fabricación de esponjas o materias espumadas, que se caracteriza porque se hacen reaccionar con poliaminas y un aldehído a la manera de una amino-alcoholación poliésteres, poliéteres, polioles o poliaminas con, en cada caso, más de un resto ácido OH unido a

312877



1905

10       través de oxígeno o de nitrógeno, en presencia de disolventes inertes de bajo punto de ebullición, que en la mezcla de reacción pueden ser distribuidos de manera homogénea y que no son solubles, o son poco solubles, en el producto del procedimiento.

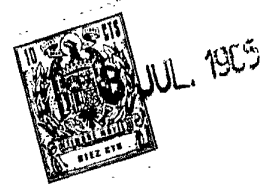
15               Este procedimiento se distingue de los procedimientos conocidos para la fabricación de esponjas de poliésteres y similares, por el hecho de que, en lugar de los isocianatos muy reactivos, emplea aminas estables.

20               Los isocianatos que se emplean en la fabricación de esponjas de poliuretano son muy sensibles frente al agua. Es cierto que a la carga a espumar se le pueden añadir cantidades de agua exactamente dosificadas, pero se considera entonces una reacción química determinada y deseada, como es la liberación de CO<sub>2</sub> y la formación de puentes de urea. Sin embargo, si entra  
25       agua desde fuera en contacto con la carga a espumar, por ejemplo al espumar in situ junto a paredes húmedas, se producen reacciones secundarias indeseables. Además, la extracción de la humedad, provocada por el isocianato, dificultaría el fraguado de mortero u hormigón frescos y conduciría a daños de  
30       las piezas de construcción.

              El presente procedimiento para la fabricación de esponjas es, en contraste con ello, insensible frente al agua, en primer lugar porque en la propia reacción queda agua en libertad. El mortero o el hormigón sin fraguar espumados según este procedimiento,  
35       fragan de manera irreprochable.

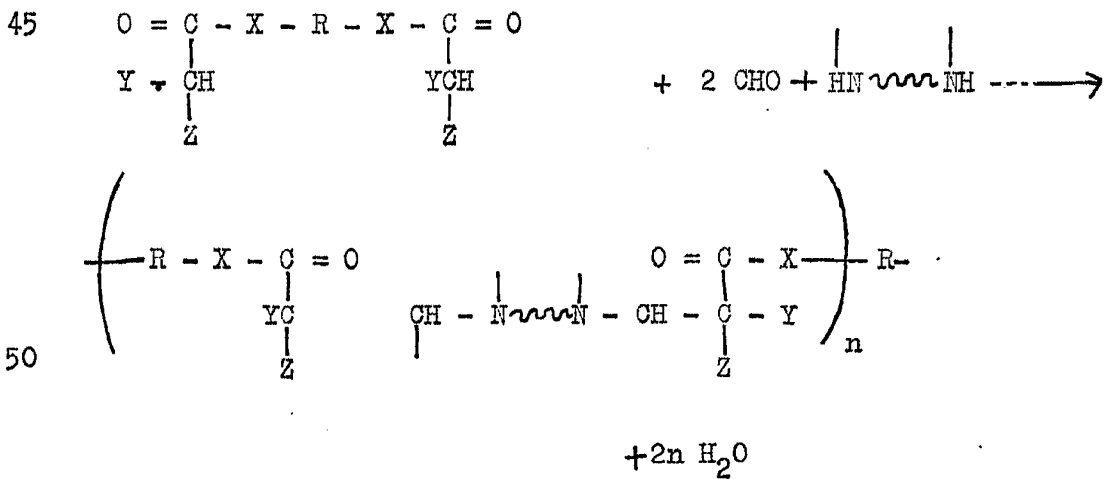
              En el procedimiento reivindicado se produce, posiblemente, a partir de, por ejemplo, el formaldehído y la amina, primeramente una metilolamina o, en presencia de alcohol, una metilole

312877



40 teramina; entonces, con los compuestos que llevan restos CH  
 con hidrógeno reactivo, reacciona la N- metilolamina o la  
 N-metiloleteramina, para dar productos de condensación de ele-  
 vado peso molecular.

Esta reacción tiene lugar aproximadamente según el esquema  
 siguiente:



donde:

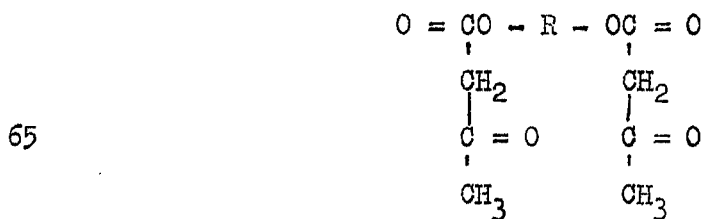
Z= resto orgánico, preferiblemente que atrae electrones.

Y= H, resto alcoholo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)

55 X= O; N

-X-R-X- = Restos poliéster, poliéter, poliol o poliamina,  
 fluctuando preferiblemente el peso molecular entre 40 y  
 4.000

60 Como ejemplo para un compuesto con restos CH que llevan  
 hidrógeno reactivo citaremos el producto de la reacción de un  
 poli-adipato de glicol con grupos OH terminales y diceteno.  
 El compuesto corresponde a la fórmula:



312877



En esta fórmula, R significa el resto poliéster de ácido adípico y etilenglicol con un peso molecular de 400 a 4.000 aproximadamente.

70 En la presente reacción se emplea por lo menos la cantidad estequiométrica de aldehído. Empleando, por ejemplo, aminas primarias y/o compuestos con restos CH que llevan dos átomos de hidrógeno reactivo, la reacción puede también ir más lejos y necesitar un múltiplo de aldehído.

75 Por consiguiente, los productos del procedimiento pueden variarse ampliamente en sus propiedades. Al aumentar el grado de transformación del aldehído aumenta también el grado de reticulación del producto del procedimiento.

80 Como poliésteres entran en consideración compuestos que se fabrican según procedimientos conocidos con índice de acidez bajo a partir de ácidos polibásicos, por ejemplo, ácido adípico o ácido ftálico, con alcoholes polivalentes, por ejemplo glicol etilénico, glicol butilénico, glicerina, hexanotriol o trimetilol-propano. Como poliéteres entran en consideración compuestos que, por ejemplo, se polimerizan de por sí a partir de óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano o que, según procedimientos conocidos, son accesibles como productos de copolimerización por bloques.

90 Como polioles citaremos aquí compuestos tales como glicol etilénico, glicol propilénico, butanodiol, glicerina, hexanotriol e hidrocarburos de elevado peso molecular que llevan grupos OH.

95 Como poliaminas que contienen restos CH con hidrógeno reactivo y que se quedan unidos al resto de la molécula a través de nitrógeno pueden emplearse compuestos alifáticos y aromáticos o heterocíclicos que llevan grupos amino primarios o secundarios.



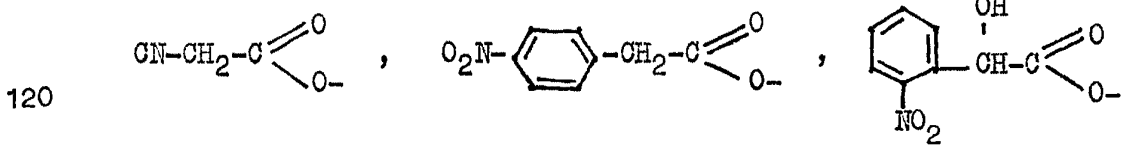
312877

Por ejemplo son apropiadas para ello etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, piperacina, fenilendiamina, o benzidina.

100 Como componentes amínicos para la citada reacción con los aldehidos son apropiadas diaminas y poliaminas primarias y secundarias, por ejemplo, etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,3-butilendiamina, éter etilenglicol-bis-gamma-aminopropílico, piperacina, y además, piperacinas sustituidas en la posición 2,3,5 y 6, 1,6-hexametilen-diamina o dietilentriamina. En lugar de las aminas  
105 libres pueden emplearse también sus sales como los acetatos.

Disolventes de bajo punto de ebullición que, en la reacción de acuerdo con el invento, sirven como agentes hinchadores o de expansión, son preferiblemente los alcanos halogenados líquidos, como el monofluorotriclorometano, dibromodifluorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano, dicloro-fluoro-metano, dicloro-tetrafluoretano, trifluorbrometano, y mezclas de  
110 estos materiales. Pero también se pueden emplear hidrocarburos, como el pentano o el hexano, y además éteres como el éter dietílico.

115 Restos CH que contienen hidrógeno reactivo son aquí aquellos en los cuales uno o más átomos de H en el C están activados por grupos que atraen electrones, por ejemplo en

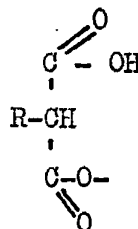
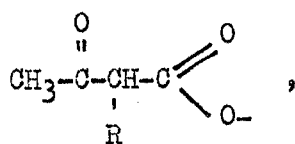
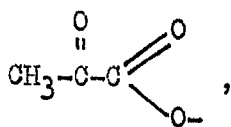


312877

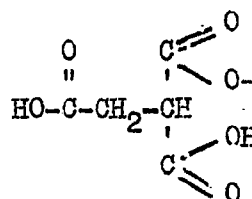
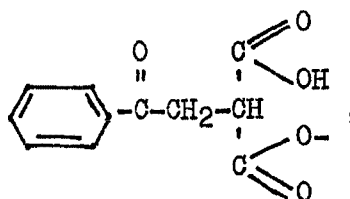
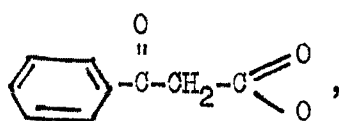
3 JUN



125

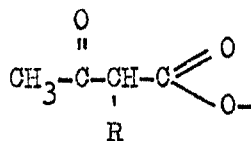


130



Preferiblemente son apropiados compuestos que llevan el resto de ácido acetoacético.

135



Entre otras, tienen la ventaja de la fácil accesibilidad por reacción de compuestos que llevan grupos acilables, por ejemplo, OH, NH, con diceteno.

Los anteriores restos CH conteniendo hidrógeno reactivo pueden hallarse en compuestos que contengan por lo menos dos grupos acilables, por ejemplo, en polialcoholes como el butanodiol, pentaeritrita así como en poliésteres lineales o ramificados con grupos terminales OH, y además en poliéteres como el polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano y además en poliaminas como hexametilendiamina, y lo mismo en poliéteres o en poliésteres que contengan por lo menos dos grupos amino primarios o secundarios o aminoalcoholes.

Los citados compuestos son accesibles de manera en sí conocida.

- 7 - 3 12877



150 Para la obtención de esponjas uniformes con densidad de po-  
ros determinada es ventajoso añadir pequeñas cantidades de un  
agente tensioactivo. Son apropiados, por ejemplo, polisiloxanos,  
productos obtenidos por copolimerización por bloques obtenidos  
a partir de polisiloxanos y óxido de polietileno, fenoles  
oxialcoholados, alcoholes oxialcoholados, ácidos grasos oxialco-  
155 hilados, sulfatos de alcoholes grasos, sulfonatos de alcohol  
y de arilo, así como productos obtenidos por condensación por  
bloques a partir de óxido de polietileno y óxido de polipropile-  
no.

160 Con el fin de obtener una relación favorable de formación  
de espuma a consolidación de espuma es ventajoso no mezclar  
por separado el compuesto que lleva restos CH con hidrógeno reac-  
tivo con el agente de expansión, el aldehído y la amina, en este  
orden, ni intercambiando el orden de los dos últimos componentes,  
sino añadiendo la mezcla de componente con grupos CH llevando  
165 hidrógeno reactivo y agente de expansión al condensado, prepa-  
rado por separado, del componente amina y aldehído.

Se puede proceder, por ejemplo, haciendo reaccionar pri-  
mero el aldehído con una poliamina y haciendo reaccionar luego  
el producto de condensación de bajo peso molecular así obtenido  
170 con los poliésteres, poliéteres, polioles o poliaminas que tie-  
nen los citados restos CH con hidrógeno reactivo, en el sentido  
de una alfa-aminoalcoholación, en presencia de un disolvente de  
bajo punto de ebullición. Para la citada aminoalcoholación es  
apropiado preferiblemente como aldehído el formaldehído pero tam-  
175 bién pueden utilizarse otros aldehídos, en especial en unión con  
el formaldehído. Así, por ejemplo, se pueden emplear acetaldehí-  
do y crotonaldehído junto con formaldehído o también solos.

312877

- 3 -



Ejemplo 1

Una mezcla de 80 partes en peso de poli-(adípato glicólico)  
180 con índice de acidez  $< 2$  y un peso molecular de 2.000 aproxima-  
damente, 10 partes en peso de poli-[adípato glicólico-triédico]  
con un índice de OH de 60 y un índice de acidez  $< 2$  y peso mo-  
lecular de 2.000 aprox., 40 partes en peso de butanodiol-1,4,  
habiéndose hecho reaccionar en cada caso los grupos OH libres  
185 de los citados compuestos con diceteno para formar los corres-  
pondientes grupos de acetoacetato, se agita con 40 partes en  
peso de monofluorotriclorometano.

A esta mezcla se le añaden 0,8 partes en peso de una copoli-  
merización por bloque de polisiloxano y poli-(óxido de etileno)  
190 para la regulación de los poros así como 33 partes en peso de  
un condensado, preparado a  $-10^{\circ}\text{C}$ ., de 60 partes en peso de for-  
maldehído y 86 partes en peso de piperacina en 140 partes en  
peso de metanol empleando un aparato agitador rápido.

Al cabo de unos minutos se obtiene una espuma elástica con  
195 0,08-0,2 de densidad que, al cabo de algunas horas, ha adqui-  
rido su consistencia definitiva.

Ejemplo 2

A partir de 180 partes en peso de formaldehído, 258 par-  
tes en peso de piperacina en 380 partes en peso de metanol se  
200 obtiene, a temperaturas inferiores a  $-10^{\circ}\text{C}$ ., un producto de con-  
densación. 29,5 partes en peso de él se mezclan bien con 20  
partes en peso de bis-acetoacetato de butanodiol y 15 partes en  
peso de monofluorotricloro-metano y se vierten en un molde de  
espumación. La mezcla, fluida al principio, se hace viscosa al  
205 cabo de 20 segundos y espuma entonces fuertemente. Se obtiene  
una espuma muy dura, cuya densidad en estado seco es de 0,06.

312877



Ejemplo 3

Una mezcla de 30 partes en peso de un poliéster poco ramificado de ácido adípico, etilenglicol y pentaeritrita, con peso molecular medio de 800, 20 partes en peso de butanodiol-(1,4) y 4 partes en peso de un polipropilenglicol de peso molecular 400, cuyos grupos hidroxilo libres, en cada caso, se habían hecho reaccionar con diceteno, se agita uniformemente con 15 partes en peso de monofluorotriclorometano y 0,2 partes en peso de un producto obtenido por condensación por bloques de poli-(óxido de etileno) y poli-(óxido de propileno) para la regulación de los poros. En esta mezcla se incorporan 31,5 partes en peso del condensado de piperacina y formaldehído descrito en el ejemplo 2.

Al cabo de un breve tiempo la mezcla de reacción espuma bien y se consolida hasta la formación completa de la esponja. En el interior de la carga se midieron temperaturas de hasta 45°C. Al cabo de algunas horas, la esponja tenía una consistencia muy buena y su densidad ascendía a 0,07.

Ejemplo 4

30 partes en peso de un poliéster poco ramificado según el Ejemplo 3, de peso molecular 800, 20 partes en peso de butanodiol-(1,4) y 4 partes en peso de un polipropilenglicol de peso molecular 400, cuyos grupos hidroxilo libres habían reaccionado en cada caso con diceteno, reciben la adición con agitación, sucesivamente, de 0,56 partes en peso de un polisiloxano soluble en agua para la regulación de los poros y, además, 15 partes en peso de monofluorotriclorometano y 6,9 partes en peso de formaldehído en 6,9 partes en peso de metanol. En la mezcla espesa, clara y homogénea se incorporan rápidamente y con

312877



agitación 7,93 partes en peso de dietilentriamina.

La mezcla de reacción espuma rápidamente y dá, después de secar, una esponja firme de 60 grs/l. de densidad.

Ejemplo 5

240           14,2 partes en peso de bis-(acetoacetilamino)-1,6-hexame-  
tilendiamina finamente molida se agitan con 17,5 partes en pe-  
so de un producto de reacción de un poliéster ramificado con  
índice de OH de 560 y peso molecular aproximado de 400 con dice-  
245           teno y 6,5 partes en peso de piperacina, hasta obtener una pa-  
pilla homogénea en la cual se incorporan por agitación 0,8 par-  
tes en peso de un polialcohol-siloxano, como sustancia tensioac-  
tiva y 20 partes en peso de monofluorodichlorometano como agente  
de expansión.

250           En esta mezcla homogénea teñida de color amarillo claro se  
incorporan por agitación en el agitador rápido 12 partes en pe-  
so de solución metanólica de formaldehído al 50%. Al cabo de al-  
gunos segundos comienza la espumación, que está terminada des-  
pués de unos 3 minutos.

255           Se obtiene una esponja dura que, en estado seco, tiene un  
peso específico aparente de 70 grs/l.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el  
16 de Mayo de 1.964 bajo el número F 42 908 IVc/39b, se acoge  
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Pro-  
piedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

260

REIVINDICACIONES

1). Un procedimiento para la fabricación de espumas plásticas  
en presencia de agentes de expansión inertes, caracterizado

312877



265 porque poliésteres, poliéteres, polioles o poliaminas que llevan grupos CH con hidrógeno reactivo se hacen reaccionar, en presencia de los citados agentes de expansión, con poliaminas y un aldehído.

270 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por que el aldehído y una poliamina se hacen reaccionar para obtener productos de condensación correspondientes de bajo peso molecular y a continuación, se hacen reaccionar éstos con los compuestos que tienen los mencionados restos CH con hidrógeno reactivo en presencia de un disolvente de bajo punto de ebullición en calidad de agente de expansión.

275 3). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque como aldehído se emplea formaldehído y como amina se emplea una diamina bis-secundaria.

4). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque como compuesto de bajo punto de ebullición que sirve de agente de expansión se emplea un alcano halogenado líquido.

280 5). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque durante la reacción se añade un agente tensioactivo.

6). UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMAS PLASTICAS.

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 13 de Mayo de 1.965

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Cba" with a long horizontal stroke underneath.