



28 FEB.

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 10 572-Sp.

351022

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PLASTICOS
CELULARES".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en :
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

Ya son conocidos ciertos procedimientos para la producción de plásticos celulares a base de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, poliisocianatos y agua como agente de hinchazón. Por el empleo concomitante de agentes

5.

28 FEB. 1938



- activadores de reacción, emulsivos, estabilizadores, agentes reguladores de poros y otros aditivos, las reacciones formadoras de espumas son ajustadas una con relación a otra, con tal resultado que se hace
5. factible una producción mecánica a gran escala industrial de plásticos celulares con las más variadas propiedades. (Compárese, por ejemplo: *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, Poliuretanos, páginas 25-28 y 96-120).
10. Ahora se ha encontrado un procedimiento particularmente ventajoso para la producción de plásticos celulares a base de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, poliisocianatos y agua, el cual se basa en la presencia de compuestos de aziridina de bajo hasta elevado peso molecular en la formación de espuma con polisocianatos y agua.
15. Por consiguiente, constituye el objeto de la invención un procedimiento para la producción de plásticos celulares a base de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, poliisocianatos y agua como agente de hinchazón, según el procedimiento de una o de varias etapas, cuya característica reside en que la formación de espuma con poliisocianatos y agua procede en presencia de compuestos eventualmente
20. ya de elevado peso molecular con, por lo menos, un anillo de aziridina, cuyo átomo de nitrógeno está enlazado a un grupo metileno eventualmente alquilado o arilado, teniendo los compuestos de aziridina, por lo menos, en presencia de tan solo un anillo de aziridina
25. en la molécula, por lo menos todavía un átomo de hidró
- 30.



geno capaz de reaccionar con relación a los isocianatos.

5. El procedimiento de acuerdo con la invención, aporta en comparación con los hasta ahora conocidos, una serie de ventajas esenciales, mientras que, como ya se ha mencionado, en los procedimientos usuales, para lograr una perfecta formación de espuma y para producir plásticos celulares de buena calidad, se requieren numerosos aditivos, en el procedimiento según la invención, estos aditivos son necesarios en cantidades sustancialmente menores y hasta en algunos casos puede renunciarse totalmente a estos aditivos sin que sea afectado el proceso de formación de espuma y sin que sean afectadas las cualidades del plástico celular.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de aziridina aplicados son bases fuertes. Los sistemas formadores de espuma se distinguen por actividades aumentadas, vale decir, por tiempos breves de endurecimiento en combinación con un secado rápido de superficie de los plásticos celulares. De esta manera llega a favorecerse mucho una producción económica de los plásticos celulares bajo aplicación de dispositivos mecánicos.
- 20.

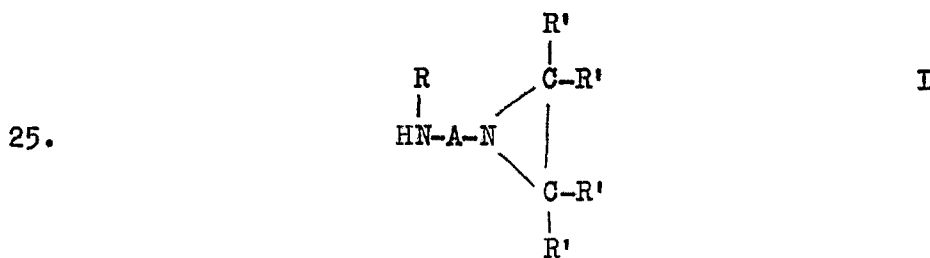
- Una ventaja ulterior de la elevada actividad de las mezclas formadoras de espuma, reside en la posibilidad de producir ahora sin dificultades también plásticos celulares bajo aplicación exclusiva de poliisocianatos alifáticos de reacción conocidamente lenta, tal como 1,6-diisocianato hexano. Tales plásticos celulares, en comparación con aquellos producidos
- 25.
- 30.



a partir de poliisocianatos aromáticos, se distinguen por una resistencia máxima a la luz.

- Plásticos celulares a base de poliuretano son, como se sabe, combustibles (compárese: Kunststoff-Handbuch, Tomo VII, Poliuretanos, página 475). Esta propiedad indeseada hasta ahora es contrarrestada mediante aditivos, tales como ésteres clorados o bromados de ácidos fosfórico en cantidades de 5 a 15 partes por peso, calculadas sobre 100 partes por peso del polímero aplicado, cuyos aditivos producen una difícil inflamabilidad, respectivamente una autoextinción del plástico celular, cuando se saca la llama. Estos aditivos, sin embargo, afectan el cuadro de propiedades de los plásticos celulares y, además, el efecto deseado disminuye después de un almacenaje prolongado. Sorprendentemente, los plásticos celulares según la invención, se distinguen ahora por una difícil inflamabilidad, y en el caso de determinadas combinaciones de los componentes, se obtienen plásticos celulares hasta incombustible según el ensayo de combustión ASTM-D 1692.

Compuestos de aziridina apropiados según el invento, son por ejemplo, tales de fórmula general I.



en la que R representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y los radicales alquilo, cicloalquilo y



arilo, R' un miembro del grupo consistente en hidrógeno y los radicales alquilo, hidroxialquilo y arilo, pudiendo dos grupos R' estar también cíclicamente enlazados uno a otro,

5.

A es $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array}$ o un resto orgánico bifuncional que,

10.

mediante $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array}$ está enlazado con el átomo

de nitrógeno de la aziridina.

Ejemplos de compuestos de esta clase son:

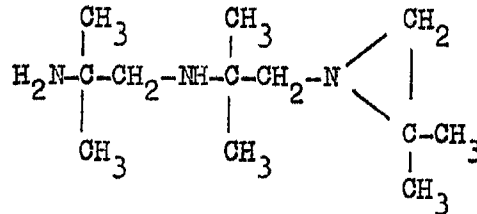
- 1-(2-aminoetil)-aziridina,
- 1-(2-metilamino-etil)-aziridina,
- 15. 1-(2-amino-2-metil-etil)-2-metil-aziridina,
- 1-(2-metilamino-2-metil-etil)-2-metil-aziridina,
- 1-(2-aminoisobutil)-2,2-dimetil-aziridina,
- 1-(5-amino-pentil)-aziridina,
- 1-(7-amino-heptil)-aziridina,
- 20. 1-(3-amino-propil)aziridina,
- 1-(etilaminometil)-2-propil-aziridina,
- 1-(2-hexilaminoetil)-2-hidroxietil-aziridina,
- 1-(2-dodecilamino-butyl)-2-fenil-aziridina,
- 1-(ciclohexilamino-metil)-2-hidroximetil-aziridina,
- 25. 1-(fenilamino-etil)-aziridina

y compuestos obtenidos generalmente por adición de acrilonitrilo a aziridinas de fórmula general II,

28 FEB



2,2-dimetil-aziridina trímica de fórmula:

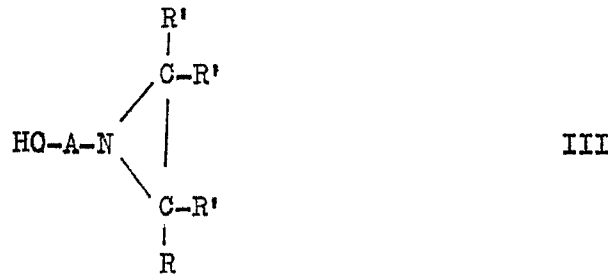


5.

o también la 1- \int 3-(3-aminopropilamino)-propil \int -aziridina.

De acuerdo con la invención, además, entran en consideración compuestos con dos anillos de aziridina y un átomo de hidrógeno capaz de reaccionar, tales como por ejemplo: bis- \int 3-(1-aziridinil)-propil \int -amina, así como compuestos de aziridina que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo, tales de fórmula general III:

15.



20.

en la que R' y A tienen los significados especificados con referencia a la fórmula general I, por ejemplo:

- 1-aziridina metanol,
- 1-(2-hidroxietil)-aziridina,
- 1-(3-hidroxipropil)-aziridina,

25.

- 1,2-bis-(1-aziridinil)-1,2-dihidroxi-etano,
- 1,2-bis- \int 1-(2-metilaziridinil) \int -1,2-dihidroxi-etano,
- 1,2-bis- \int 1-(2-etilaziridinil) \int -1,2-dihidroxi-etano,

Además, pueden mencionarse aductos de óxidos

23 FEB. 1968



- de 1,2-alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2 o 2,3-butileno, óxido de estírol, epíclorhídri-na a aziridinas de la preci-tada fórmula general II, formándose, en el caso de la
5. adición de 1 mol de óxido de 1,2-alcoholeno, 1-(2-hi-droxietil)-aziridinas y, en el caso de la adición de varios moles, éteres monofuncionales de aziridinil-poli-alquileo, así como compuestos de aziridina obte-nidos por adición de óxidos de 1,2-alquileo a los com-
10. puestos de aziridina arriba citados que contienen gru-posámíno primarios o secundarios.

- En el sentido de la invención, también en-tran en consideración aductos, cada uno con un radi-cal aziridino y un grupo hidroxilo en la molécula, por
15. ejemplo, el éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(1-azi-ridinil)-propiónico, cuyos aductos son obtenidos por adición de aziridinas de la fórmula general II a éste-res hidroxialquílicos de ácidos carbocíclicos α, β -insaturados, por ejemplo, de los ácidos acrílico, me-tacrílico y cro-tónico.
- 20.

- Como compuestos ulteriores de aziridina con un anillo de aziridina y átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, sean mencionadas la 3-(1-aziridinil)-propionamida, la 3-(1-aziridinil)-2-metil-propionamida,
25. la 2-(1-aziridinil)-acetamida.

- Según la invención, naturalmente son apropia-dos también tales compuestos de aziridina que, en au-sencia de átomos de hidrógeno capaces de reacción con relación a isocianato, contienen por los menos dos ani-llos de aziridina, estando los átomos de nitrógeno de
- 30.

28 FEB 1968

- estos anillos de aziridina enlazados a grupos metilenc eventualmente alquilados o arilados. Compuestos de esta índole pueden ser obtenidos fácilmente según la Patente alemana Nº 836.353 por adición de aziridinas de
5. la fórmula general II a ésteres de ácidos carboxílicos α, β -insaturados de alcoholes polivalentes. Los ésteres de ácidos carboxílicos α, β -insaturados a su vez pueden ser obtenidos por esterificación de polioles con ácidos carboxílicos α, β -insaturados, tales como
10. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido tíglico, ácido sórbico, ácido cinámico. Como glicoles sean mencionados tales de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n =$ un número entero de 2 a 10), tales como 1,3 y 2,3-butilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita. Un ejemplo
15. de este grupo de compuestos es: éster etilenglicólico de ácido bis- γ -(1-aziridinil)-propiónico. También éteres de polialquilenos lineales o ramificados de mayor peso molecular, tales como los obtenidos por poli-
20. adición de óxidos de 1,2-alquilenos, a polioles bi o polifuncionales de la clase anteriormente indicada, según procedimientos en sí conocidos, después de la reacción con ácidos carboxílicos α, β -insaturados o sus derivados, son apropiados para la preparación de
25. poliaziridinas. Además, pueden aplicarse poliaziridinas que se obtienen por adición de aziridinas de la fórmula general II a poliésteres de ácidos carboxílicos α, β -insaturados y de alcoholes polivalentes. Además, entran en consideración según el invento, las
30. poliaziridinas preparadas por adición de aziridinas de



- la temperatura ambiente y de una viscosidad más baja posible son particularmente ventajosos. Por igual razón, de los polioles de elevado peso molecular son particularmente apropiados los polioles de ésteres polialquilénicos lineales o ramificados, en la mayoría de los casos, de baja viscosidad y fácilmente obtenibles mediante reacción de poliadición de óxidos de
5. 1,2-alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxidos de 1,2 y 2,3-butilenos, epiclo^hdrina u óxido de estireno, a moléculas de partida de
10. bajo peso molecular, tales como agua, trimetilolpropano, pentaeritrita, amino-alcoholes, hidrazinas o poliaminas. De acuerdo con la invención, además, entran en consideración polietéres, poliacetales, amidas de poliésteres, policarbonatos de elevado peso molecular que con
15. tienen grupos hidroxilo y eventualmente grupos uretano, o mezclas de los mismos. El índice de hidroxilo de estos polioles de elevado peso molecular debe estar dentro del margen de 5 y 250. En el sentido de la invención, como compuestos con átomos de hidrógeno capaces
20. de reaccionar, además, son apropiados compuestos de elevado peso molecular con grupos amino, carboxilo o mercapto, por ejemplo: poliésteres que contienen grupos carboxilo, o poliuretanos que contienen grupos
25. amino o mercapto.

Como poliisocianatos aplicar según la invención, sean mencionados: poliisocianatos alifáticos, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, m y p-xilileno-diisocianato, dicitclohexilmetano-

30. 4,4'-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclo-



23 FEB. 1968

- hexano-1,4-diisocianato, 1-metil-ciclohexano-2,4- y -2,6-diisocianato; además, poliisocianatos aromáticos, tales como 1-alkilbenceno-2,4 y -2,6-diisocianato de 1-alkilbenceno, por ejemplo, toluen-2,4 y -2,6-diisocianato, así como cualesquiera mezclas de isómeros de estos dos isocianatos; además, fenilen-1,3 y -1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, difeniléter-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, polimetilempolifenil poliisocianatos preparados por condensación de anilina-formaldehido y subsiguiente fosgenización, toluen-2,4,6-triisocianato, 4,4',4"-trifenilmetanotriisocianato, 1-metil-3,5,6-clorobenceno-2,4-diisocianato, mono, di y triclorotoluen-diisocianato obtenidos por cloración de la cadena lateral pudiendo aplicarse los citados poliisocianatos ya sea individualmente o sea en mezcla uno con otro. Pueden aplicarse también mono y poliisocianatos dímeros, por ejemplo, el 3,3'-diisocianato-4,4'-dimetildifeniluretión. De acuerdo con la invención, entran en consideración también los poliisocianatos preparables según la Patente alemana Nº 1.092.007. Para el procedimiento según la invención, se prefiere la aplicación de diisocianatos.
25. La realización del procedimiento, según la invención, puede proceder de distintas maneras. Una forma de realización consiste en que todos los componentes de reacción, a saber, compuestos de aziridina, compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, poliisocianato y agua, se hacen reaccionar y
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



28 FEB 1958

- formar espuma simultánea y conjuntamente. Si el compuesto de aziridina fué preparado a base de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, por ejemplo, mediante esterificación de un éster de ácido carboxílico α, β -insaturado con un compuesto polihidroxílico de elevado peso molecular y por adición de aziridina a este éster insaturado, entonces
5. puede renunciarse eventualmente a la utilización de compuestos ulteriores con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, en la formación de espuma. Esto, sin embargo, generalmente, no es el caso.
- 10.

- La reacción de isocianato-agua que provee dióxido de carbono como gas de hinchazón, es catalizada por los compuestos de poliaziridina de reacción básica, y simultáneamente con esta reacción exotérmica, bajo desdoblamiento de los anillos de aziridina, ocurre una incorporación del compuesto de poliaziridina en la estructura de poliúrea formada de isocianato y agua, formándose un plástico celular
15. bajo la solidificación progresiva de la mezcla de reacción. Mediante un cambio de la cantidad de agua aplicada, como en los procedimientos usuales conocidos, puede ejercerse una influencia en forma deseada sobre el peso por volumen y, por la elección del tipo del compuesto de poliaziridina, sobre el cuadro
20. restante de las propiedades de los plásticos celulares. Por la cantidad y constitución de los compuestos que contienen, por lo menos, un anillo de aziridina, puede tenerse influencia, por un lado, sobre
25. el proceso de formación de espuma para conducirlo en
- 30.



28 FEB. 1968

un sentido deseado, por ejemplo, con respecto a un tiempo de endurecimiento más corto, y por otro lado, dentro de límites amplios sobre las propiedades del plástico celular.

5. En lugar de los poliisocianatos monómeros que con todos los componentes de reacción se hacen reaccionar y formar espuma simultáneamente, también es posible aplicar poliisocianatos de elevado peso molecular que son preparables por reacción de los ya citados compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, con poliisocianatos en exceso. Estos poliisocianatos de mayor peso molecular pueden hacer se reaccionar y formar espuma simultáneamente con to dos los demás componentes de reacción. Pero también es posible hacer reaccionar estos poliisocianatos de mayor peso molecular sucesivamente con los demás componentes de reacción y efectuar la formación de espuma en la última etapa bajo adición de agua.
- 10.
- 15.

- Otra forma de realización del procedimiento, según la invención, consiste en partir de los ya mencionados poliisocianatos de elevado peso molecular, vale decir, de los aductos previos que contienen grupos isocianatos y que pueden ser obtenidos por reacción de los citados compuestos que contienen átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, con poliisocianatos en exceso, y hacer reaccionar éstos a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada con aziridinas, por ejemplo: de la fórmula general I o III, que contienen átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, para formar compuestos de poliaziridina.
- 20.
- 25.
- 30.



- Si los compuestos de poliaziridina han de transformarse en plásticos celulares en un momento futuro, entonces es ventajosa la aplicación de cantidades equivalentes del compuesto de aziridina que contiene el nitrógeno capaz de reaccionar, y de los aductos previos, calculados sobre el contenido de NCO de los aductos previos. Sin embargo, la aplicación de cantidades más pequeñas del compuesto de aziridina que contiene hidrógeno capaz de reaccionar,
5. también es posible y hasta proporciona ventajas en muchos casos, particularmente en el caso de una inmediata elaboración ulterior de los aductos formados y en el caso de elevado contenido NCO de los aductos previos. En el último de los casos al aplicarse aziridinas conteniendo grupos amino, por ejemplo, tales de la fórmula I, o sea 1-(3-amino-propil)-aziridina, el intervalo entre la adición de la aziridina al aducto previo conteniendo NCO y la adición de isocianato ulterior y agua para iniciar la formación de espuma, puede ser muy corto y de hasta unos pocos segundos solamente. En un empleo de dispositivos mecánicos conocidos para la formación de espumas, esto significa que por ejemplo: el aducto previo conteniendo NCO se hace entrar en la parte superior de una cámara mezcladora, ahí se le hace reaccionar con un amino-aziridina, y en la parte inferior de la cámara mezcladora se le mezcla con isocianato ulterior y agua, de modo que en una corriente continua una mezcla capaz de formar un plástico celular, abandona la cabeza mezcladora de la máquina.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La reacción de hinchazón que da dióxido de carbono, procede mediante reacción de los ya citados poliisocianatos, preferiblemente diisocianatos, con agua. Un empleo concomitante de isocianatos monofuncionales, por ejemplo, de isocianato de fenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de naftilo, respectivamente su aplicación exclusiva, también es posible.

- 5.
10. Las poliaziridinas de elevado peso molecular que pueden ser obtenidas a partir de aductos previos conteniendo NCO y de compuestos de aziridina conteniendo átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, se distinguen a veces por viscosidades relativamente elevadas, debido a las cuales pueden presentarse dificultades en la formación mecánica de espuma, siendo en tales casos ventajosa una espumación a temperaturas elevadas o una espumación con el empleo concomitante de diluyentes reductores de viscosidad. Una forma de realización ulterior del
15. procedimiento, según la invención, por consiguiente, consiste en que un aducto previo conteniendo NCO se hace reaccionar con una mezcla consistente en el com
20. puesto con, por lo menos, un anillo de aziridina y en una cantidad ulterior de un compuesto con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar como diluyente y
25. de inmediato o más tarde se efectúa la espumación con agua y poliisocianato ulterior. Como compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, entran en consideración, por ejemplo, los citados com
30. puestos de elevado peso molecular con átomos de hi-



- drógeno capaces de reaccionar. Sin embargo, pueden emplearse concomitantemente, por lo menos, en parte también compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar. Diluyentes preferidos son, sin embargo, por ejemplo, éteres polialquilénicos lineales o ramificados obtenibles a partir de óxidos de 1,2-alquileo, particularmente éteres de polipropilenglicol preparables a partir de óxido de 1,2-propileno o también éteres de polibutilenglicol preparables a partir de óxido de 1,2 y/o 2,3-butileno, que se distinguen por bajas viscosidades.
5. 10.

- La presencia de compuestos de aziridina de la clase caracterizada en la espumación con poliisocianatos y agua, constituye el objeto de la presente invención. En cada caso, ocurre una incorporación de los compuestos de aziridina en la estructura del plástico celular, de modo que los mismos han de considerarse elementos constructivos esenciales. Compuestos de aziridina a aplicar según la invención, son polifuncionales, atribuyéndose una importancia especial al anillo de aziridina como agrupación reactiva de la molécula. Como las aziridinas simples no sustituidas en el átomo de nitrógeno, también las aziridinas empleadas sustituidas en el átomo de nitrógeno, están sujetas a una reacción de apertura de anillo provocada por calor o catalizadores bajo formación de una etapa reactiva intermedia que es capaz de reacciones de polimerización con ella misma o de reacciones de adición con otros átomos de hidrógeno reactivos de la más diversa índole (compárese: Houben Weyl, Edición
15. 20. 25. 30.



4, Tomo XI/2, página 247).

- De acuerdo con la invención, la espumación de los componentes puede ser efectuada también en presencia de compuestos que catalíticamente aceleran la apertura del anillo de aziridina. A un grado sobresaliente, para ello son apropiados ácidos inorgánicos u orgánicos, con inclusión de ácidos de Lewis, compuestos disociadores de ácidos, cloruros de ácidos inorgánicos u orgánicos, halogenuros de bencilo, cloruros de ácido carbámico, anhídridos de ácidos, agentes de alquilación, tales como particularmente éster alquílico de ácido arilsulfónico, ésteres alquílicos de ácido alquilsulfónico, anhídridos de ácido sulfónico, ésteres de ácidos sulfínicos aromáticos, y alifáticos, alquilsulfatos metálicos, sulfitos dialquílicos, sulfatos dialquílicos, sultonas, así como los compuestos citados en las Patentes alemanas Nº 888.170 y 914.325. Por consiguiente, según una forma de realización especial, la espumación es llevada a cabo en presencia de agentes de cuaternización, como los cuales son particularmente apropiados alcanosultonas y/o ésteres alquílicos de ácido arilsulfónico. A título de ejemplo, pueden mencionarse detalladamente: ácidos clor, brom y yodhídricos, dióxido de carbono, ácidos mono, di y tricloro-acéticos, respectivamente sus ésteres, ácido bromoacético y sus ésteres, oxiclورو de fósforo, cloruro de benzoilo, bromuro de bencilo, anhídrido hexahidroftálico, bencenosulfonato metílico, p-toluenosulfonato metílico, p-clorosulfonato etílico o-toluenosulfonato metílico, metansulfenato metílico
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- etilico o butílico, metilsulfato de sodio, sulfito de dimetilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y sulfato de dibutilo, propanosultona y butanosultona. Para obtener el efecto deseado, por regla general, de los citados compuestos bastan cantidades catalíticas de entre los límites de 0,1% y de 0,01%.
5. Por otra parte, sin embargo, se aplican también dosis mayores de por ejemplo, hasta un 0,1% y hasta aún de un 10%, por ejemplo, en la aplicación de propanosultona o de los ésteres alquílicos de ácido arilsulfónico de una acción de alquilación más débil con dos o más átomos de carbono en los radicales alquílicos.
10. En cuanto a las cantidades indicadas en los ejemplos se trata de partes por peso.
15. EJEMPLO 1 -
- a) 100 partes de un aducto conteniendo grupos NCO (contenido de NCO: 3,5%, viscosidad 4000 cP_{25°}) y obtenido a partir de un éter lineal de polipropilenglicol (índice OH = 56) y de toluen-2,4-diisocianato (proporción de NCO/OH = 2), son mezcladas bajo agitación con 8 partes de 1-(3-amino propil)-aziridina y con 3 partes de agua. En la mezcla de reacción que se calienta espontáneamente se introducen con un breve intervalo 28 partes
20. de 1,6-diisocianato hexano y 8 partes de una mezcla de un 70% de propanosultona y de un 30% de butanosultona. La mezcla de los componentes de inmediato comienza a espumar y al cabo de aproximadamente 60 segundos forma un plástico celular
25. elástico en su superficie completamente seca y
- 30.



resistente a la luz.

5. Si la cantidad de 1-(3-aminopropil)-aziridina es reducida de 8 partes a 6,0 partes, respectivamente 4,0 partes por cada 100 partes de aducto NCO, se obtienen plásticos celulares en reacción análoga. El nivel de valores físicos es evidente de la siguiente tabla.

10.	1-(3-amino- propil)-azi- ridina	densidad kg/m ³	resisten- cia a la tracción kp / cm ²	Alarga- miento a la rotura %	resistencia a la compre- sión 40%, p/cm ³
	8,0	43	0,7	80	52
	6,0	39	0,6	95	35.
	4,0	40	0,5	130	24

15.

Según el ensayo ASTM D-1692, los plásticos celulares especificados son incombustibles.

b) 100 partes del aducto de NCO arriba indicado, bajo agitación son mezcladas íntimamente con 5,5 partes de 1-(3-aminopropil)-aziridina y 3 partes de agua. Subsiguientemente se agregan 30 partes de una mezcla de isómeros de un 65% de toluol de 2,4-diisocianato y de un 35% de toluen-2,6-diisocianato, en la cual se encuentran disueltas 4 partes de propanosultona como agente de cuaternización. Después de un breve período de hinchazón, en la superficie se obtiene un plástico celular no pegajoso de las siguientes propiedades físicas:

25. densidad 35 kg/m³
 30. resistencia a la tracción 0,8 kp/cm²



alargamiento a la rotura 90 %

resistencia a la compresión (40%) 36-37 p/cm³

5. c) Si se reemplaza la propanosultona indicada en el Ejemplo 1 b, por 0,03 partes de cloruro de benzoilo como agente de cuaternización, se obtiene un plástico celular de las siguientes propiedades:

peso por volúmen 35 kg/m³

resistencia a la tracción 0,9 kp/cm²

alargamiento de rotura 125 %

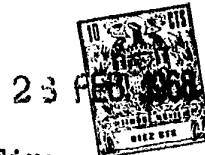
10. resistencia a la compresión (40%) 17 p/cm³

EJEMPLO 2 -

15. a) 100 partes del aducto conteniendo grupos NCO, indicado en el Ejemplo 1 a, (contenido de NCO = 3,5%) y 0,1 parte de hexoato etílico de estaño, bajo agitación, son mezcladas con 7,4 partes de 1-(2-hidroxi-etil)-aziridina, y al cabo de 15 a 20 segundos a la mezcla se agregan 3 partes de agua y subsiguientemente 30 partes de una mezcla de isómeros de un 80% de toluen-2,4-diisocianato y de un 20% de toluen-2,6-diisocianato, y 3 partes del tolueno sulfonato metílico.

20. Al cabo de un breve período de endurecimiento y de hinchazón se obtiene un plástico celular de elevada resistencia a la compresión. El plástico celular es ignífugo y presenta, según el ensayo ASTM D-1692, una porción combustible de 25 - 30 mm.

25. Se obtienen plásticos celulares de propiedades físicas similares, si se reemplaza la 30. 1-(2-hidroxi-etil)-aziridina por 8,2 partes de



1-(2-hidroxi-2-metil-etil)-aziridina.

EJEMPLO 3 -

- 100 partes de un aducto conteniendo grupos NCO (contenido de NCO = 2,5%, viscosidad 3000 cP_{25°}) de un éter lineal de polipropilenglicol (índice de OH = 35,6) y de toluen-2,4-diisocianato (relación NCO/OH = 2), bajo agitación son mezcladas con 6 partes de bis-3-(aziridinil)-propil7-amina y con 3 partes de agua.
- 5.
10. Al cabo de aproximadamente 3 segundos, a la mezcla de reacción que se calienta espontáneamente, se agrega una solución de 28 partes de 1,6-diisocianato hexano y de 4 partes de butanosulfona. Al cabo de un breve tiempo de hinchazón, se forma un plástico celular elástico semiduro.
- 15.

EJEMPLO 4 -

- 1000 partes de un éter lineal de polipropilenglicol con el índice de OH = 35,6, son calentadas bajo nitrógeno con 83 partes de toluol de 2,4-diisocianato (relación NCO/OH = 1,5) durante 10 horas a 100°C. El aducto conteniendo grupos NCO, obtenido al cabo de este tiempo, tiene un contenido de NCO de 1,2% y una viscosidad de 4500 cP_{25°}. 100 partes del aducto conteniendo grupos NCO se hacen reaccionar primeramente con 2,5 partes de 1-(3-aminopropil)-aziridina y con 3 partes de agua y, al cabo de aproximadamente 2 a 3 segundos con una solución de 30 partes de una mezcla de isómeros de un 80% de toluen-2,4-diisocianato y de un 20% de toluen-2,6-diisocianato y con 4 partes de bencenosulfonato metílico.
- 20.
- 25.
- 30.



Después de un tiempo de hinchazón de aproximadamente 80 segundos, se forma un plástico celular muy blando altamente elástico.

EJEMPLO 5 -

5. Si 1000 partes del aducto conteniendo grupos NCO, mencionado en el Ejemplo 3 (contenido de NCO = 2,5%), se mezclan con 1 g de hexoato etílico de estaño y con 60 partes de 1-(2-hidroxi-2-metil-etil)-aziridina, entonces bajo calentamiento espontáneo se forma un compuesto de aziridina de una viscosidad de aproximadamente 20.000 cP_{25°}.

10. 100 partes de este compuesto son calentadas a 40-50°C, mezcladas bajo agitación con 3 partes de agua y subsiguientemente esta preparación se hace reaccionar con 28 partes de 1,6-diisocianatohexano, y con 5 partes de una mezcla de un 85% de propanosultona y de un 15% de butanosultona. Al cabo de un tiempo de endurecimiento de aproximadamente 70 segundos, se obtiene un plástico celular elástico que, según ASTM D-1692, ha de clasificarse como ignífugo.

EJEMPLO 6 -

25. El éter de aziridinil-polipropilenglicol que se forma por adición de óxido de propileno a 1-(3-aminopropil)-aziridina y cuyo índice de OH es de 54, tiene una viscosidad de 1750 cP_{25°}.

30. Si 100 partes de este éter de aziridinil-polipropilenglicol se agitan con tan solo 0,4 partes de un polímero de bloque de órgano-siloxano y óxido de alquileño, 0,4 partes de hexoato etílico de estaño y 3 partes de agua, entonces con la adición de una

28 FEB 1954



solución de 38,5 partes de una mezcla de isómeros de un 65% de toluen-2,4-diisocianato y de un 35% de toluen-2,6-diisocianato, y de 4 partes de propanosultona, se produce la espumación de la mezcla de reacción.

5. Después de un breve tiempo de hinchazón, se obtiene un plástico celular elástico.

EJEMPLO 7 -

10. 100 partes de una mezcla de 80 partes de un éter ramificado de polipropilenglicol (índice de OH = 56) y de 20 partes de un producto de reacción a partir del aducto conteniendo grupos NCO mencionados en el Ejemplo 3, con 1-(3-aminopropil)-aziridina (viscosidad: 1500 cP₂₅°), 0,2 partes de hexoato etílico de estaño y tan sólo 0,1 parte de un polímero en bloque
15. de órgano siloxano y óxido de alquileo, son mezcladas con 3 partes de agua. Subsiguientemente, se agrega una solución de 38 partes de toluen-2,4-diisocianato y de 2 partes de una mezcla de un 70% de propanosultona y de un 30% de butanosultona. El plástico
20. celular formado es ignífugo y demuestra según el ensayo ASTM D-1692 una porción combustible de 50-60 mm.

EJEMPLO 8 -

25. 100 partes de un aducto conteniendo grupos NCO (contenido de NCO = 3,6%) obtenido a partir de un poliéter ramificado (índice OH = 56) a base de óxido de propileno, trimetilolpropano y 1,2-propilenglicol y toluen-2,4-diisocianato (relación de NCO/OH = 2), son mezcladas íntimamente con 5 partes de 1-(3-aminopropil)-2-metil-aziridina o con 5 partes de 1-(3-aminopropil)-aziridina y con 2 partes de agua. Después de
- 30.



- la incorporación de 20 partes de una mezcla de isómeros de un 80% de toluen-2,4-diisocianato y de un 20% de toluen-2,6-diisocianato y de 3 partes de cloruro de bencilo, se obtiene un plástico celular blando de elevada elasticidad. Según el ensayo ASTM D-1692, el plástico celular es ignífugo y tienen una porción combustible de 25 - 30 mm.
- 5.

EJEMPLO 9 -

- Un politioéter (índice de OH = 72, viscosidad = 1800cP₂₅) preparado a partir de tiodiglicol y hexanodiol, se transforma con toluol de 2,4-diisocianato (relación de NCO/OH = 2) en el aducto conteniendo grupos NCO (contenido de NCO = 4,2%) y de una viscosidad de aproximadamente 9000 cP₂₅. 100 partes de este aducto son mezcladas bajo agitación con 8 partes de 1-(2-aminoetil)-aziridina y 2 partes de agua. Al cabo de pocos segundos se agrega una mezcla de 38 partes de isocianato de propilo y de 4 partes de butanosultona. El plástico celular formado después de un breve tiempo de hinchazón, es elástico.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 10 -

- 100 partes de un aducto conteniendo grupos NCO (contenido de NCO = 6,2%), obtenido a partir de un éter lineal de polipropilenglicol (índice de OH = 112) y de toluen-2,4-diisocianato (relación de NCO/OH = 2), son mezcladas con 10 partes de 1-(3-aminopropil)-aziridina y 1 parte de agua. Por adición de 9 partes de hexano de 1,6-diisocianato y 5 partes de una mezcla de un 25% de propanosultona y de un 75% de butansultona, después de un tiempo de hinchazón de aproxima-
- 25.
- 30.



damente 10 a 20 segundos, se obtiene un plástico celular semiduro que, según el ensayo ASTM D-1692, es ignífugo.

EJEMPLO 11 -

5. 100 partes de un aducto conteniendo grupos NCO (contenido de NCO = 2,8%) obtenido a partir de un poliéster lineal a base de ácido adípico y dietilenglicol (índice de OH = 40), y de toluol de 2,4-diisocianato (relación de NCO/OH = 2) son mezcladas con
10. 400 partes de un poliéster débilmente ramificado (índice de OH = 60) e inmediatamente agitadas con 6,2 partes de 1-(3-aminopropil)-aziridina.

- De esta solución, 100 partes son mezcladas con 1,3 partes de aceite de ricino sulfonado (sal sódica, contenido en agua = 50%), 1,3 partes de oxidifenilo bencilado y 2,5 partes de agua y subsiguientemente se hace reaccionar esta mezcla con 43 partes de
15. una mezcla de isómeros de un 65% de toluen-2,4-diisocianato y de un 35% de toluen-2,6-diisocianato y con
20. 4 partes de una mezcla de un 70% de propanosultona y de un 30% de butanosultona. En un breve tiempo de hinchazón y de endurecimiento se forma un plástico celular elástico.

EJEMPLO 12 -

25. a) 100 partes de un éter ramificado de polipropilenglicol (índice de OH = 40), 0,3 partes de hexoato etílico de estaño y tan solo 0,3 partes de un polímero en bloque de órgano-siloxano y de óxido de alquileno son mezcladas con 3 partes de agua y 4
30. partes de bis- β -etileniminobutirato de etilo.



5. Subsiguientemente se agrega una solución de 4 partes de propanosultona en 37 partes de una mezcla de isómeros de un 80% de toluen-2,4-diisocianato y de un 20% de toluen-2,6-diisocianato y se agita cuidadosamente la mezcla. El plástico celular elástico que se forma, es ignífugo y muestra, según el ensayo ASTM D-1692, una porción combustible de 50 - 60 mm.
10. b) Si bis- β -etileniminobutirato etílico es reemplazado por 2 partes de un producto de adición de 1 mol de etilenimina a 1 mol de triacril-hexahidro-triazina-(1,3,5), bajo las condiciones indicadas se obtiene un plástico celular ignífugo con una porción combustible de 50 - 60 mm.
15. EJEMPLO 13 -
5 partes del compuesto preparado por adición de 2 moles de óxido de propileno a 1-(3-aminopropil)-aziridina, en presencia de 3 partes de agua, se mezclan bajo agitación con 100 partes de un éter ramificado de polipropilenglicol (índice de OH = 40), 0,5 partes de un polímero en bloque de órgano siloxano y óxido de alquileo y 0,3 partes de hexoato etílico de estaño. Subsiguientemente se agregan 42 partes de una mezcla de isómeros de un 80% de toluen-2,4-diisocianato y de un 20% de toluen-2,6-diisocianato y 4 partes de toluenosulfonato etílico. El plástico celular formado tiene poros ligeramente cerrados.
20. EJEMPLO 14 -
92 partes de un poliéter ramificado (índice de OH = 56) que contiene un 40% de óxido de etileno y
- 25.
- 30.



- un 60 % de óxido de propileno, son mezcladas bajo agitación con 8 partes de un poliéter ramificado (índice de OH = 42), 0,15 partes de diazabicyclooctano y subsiguientemente con 2 partes de 1-(3-aminopropil)-aziridina y 3 partes de agua. Por adición de una mezcla de 59 partes de un poliisocianato, según la Patente alemana Nº 1.092.007, y de 2 partes de propanosultona, al cabo de aproximadamente 12 segundos comienza la reacción de hinchazón y un poco después de la terminación del tiempo de hinchazón (aproximadamente 50 segundos), se obtiene un plástico celular que dejó de ser pegajoso en su superficie. El plástico celular tiene buenas propiedades físicas y es ignífugo. La porción combustible asciende, según el ensayo ASTM D-1692, a 30 - 35 mm.

EJEMPLO 15 -

- 100 partes del aducto conteniendo NCO, indicado en el Ejemplo 1, son mezcladas con 5,5 partes de 1-(3-aminopropil)aziridina y 3 partes de agua. Después de un breve intervalo, bajo agitación, se introducen 30 partes de una mezcla de isómeros consistente en un 65% de toluen-2,4-diisocianato y un 35% de toluen-2,6-diisocianato. La mezcla de reacción de inmediato comienza a espumar y al cabo de aproximadamente 50 segundos se obtiene un plástico celular ignífugo con una porción combustible de aproximadamente 50 mm y de las siguientes propiedades físicas:

20.	Densidad	34 kg/m ³
25.	Resistencia a la tracción	0,8 kp/cm ²
30.		



28 FEB. 1968

Alargamiento a la rotura 120 %
Resistencia a la compresión (40%) 19 p/cm³

EJEMPLO 16 -

5. 500 partes de un poliéster insaturado, preparado a partir de anhídrido maléico, ácido adípico y 1,3-butanodiol (índice de OH = 28, índice de acidez = 20) son mezcladas con 50 partes de trietilamina y 150 partes de etilenimina. Después de decrecer la reacción exotérmica, se mantiene la mezcla durante 4 horas a 70°C. Subsiguientemente se elimina en el vacío el exceso de trietilamina y de etilenimina.
- 10.
15. 100 partes del producto de reacción que acaba de describirse, son mezcladas íntimamente con 2 partes de agua. Por adición de 19 partes de 1,6-diisocianato hexano y de 5 partes de una mezcla consistente en un 70% de propanosultona y un 30% de butanosultona, la mezcla comienza a espumar, y al cabo de aproximadamente 30 segundos se obtiene un plástico celular semiduro.
- 20.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 28 de febrero de 1967, bajo el
30. N° F 51 654 IVc/39b, acogiéndose por lo tanto, a los

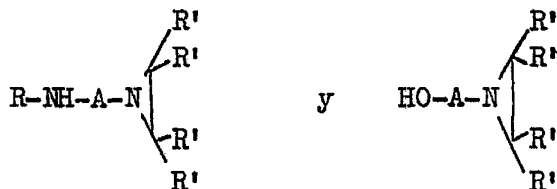


beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PLASTICOS CELULARES"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la producción de plásticos celulares, a base de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, poliisocianatos y agua como agente de esponjamiento, en una o en varias etapas, caracterizado porque la formación de espuma con poliisocianatos y agua se efectúa en presencia de compuestos, eventualmente ya de elevado peso molecular, con por lo menos, un anillo de aziridina, cuyo átomo de nitrógeno está enlazado a un grupo metileno eventualmente alquilado o arilado, teniendo los compuestos de aziridina, por lo menos, en presencia de un solo anillo de aziridina en la molécula, por lo menos, un átomo de hidrógeno capaz de reaccionar con relación a los isocianatos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la espumación se realiza en presencia de un compuesto elegido del grupo consistente en las fórmulas:

25.



30.

en las que: $A = \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$ o un resto orgánico bifun-



cional que mediante $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array}$ está enlazado con el átomo

- de nitrógeno del anillo de aziridina, R significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo y R' hidrógeno o un radical alquilo, hidroxialquilo o arilo.
5. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la espumación se realiza adicionalmente en presencia de un agente de cuaternización.
10. 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque la espumación se realiza en presencia de alcanosulfonas y/o esteres alquílicos de ácido arilsulfónico, como agentes de cuaternización.
15. 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el producto de reacción de un compuesto con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar y de un exceso de poliisocianatos, se hace reaccionar con el compuesto con, por lo menos, un anillo de aziridina y se somete a continuación o más tarde a la espumación con agua, poliisocianato ulterior y eventualmente agentes de cuaternización.
20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque el producto de reacción de un compuesto con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar y de un exceso de poliisocianatos, se hace reaccionar con una mezcla consistente en el compuesto con, por lo menos, un anillo de aziridina y una cantidad ulterior de un compuesto con átomos de
- 25.
- 30.



2, 11

hidrógeno capaces de reaccionar, y se somete a continuación o más tarde a la espumación con agua, poliisocianato ulterior y eventualmente agentes de cuaternización.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque todos los componentes se hacen reaccionar y se espuman simultánea y conjuntamente.

10. 8ª.- Procedimiento para la producción de plásticos celulares; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. P. Fernando: F. Hernández Ruiz