

403736

PATENTE DE INVENCION

Lo A 13 749-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtencion de materiales espumados.

Solicitante

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-
mana.

5.

Se conoce la obtención de materiales espumados
con las más diversas propiedades físicas por el procedimien-
to de poliadición de isocianato a partir de compuestos con
varios átomos de hidrógeno activos, especialmente a partir
de compuestos que contienen grupos hidroxil y/o carboxilo

5. y/o amino, y poliisocianatos. Como agente de espumado actua, en caso deseado, el dióxido de carbono formado a partir de los poliisocianatos por reacción con agua. Según el actual estado de la técnica el ácido carbónico no se aprovecha aún en forma óptima como agente de espumado. Hasta la fecha no se han dado a conocer medidas eficaces para mejorar considerablemente el aprovechamiento de estos gases de espumado.

10. También se conoce que los materiales espumados a base de los toluilendiisocianatos industrialmente más importantes, del 4,4'-diisocianatodifenilmetano, de sus isómeros o bien de poliisocianatos polivalentes a base de condensados de anilina-formaldehído fosgenados, de sus productos de modificación obtenidos por su biuretación, alofanación, uretanaación, formación de isocianurato, etc. tienden, bajo los efectos de la luz, del oxígeno, de los gases ácidos, etc. a amarillir con una rapidez relativa.

15. Sorprendentemente se ha descubierto que se puede lograr un aprovechamiento considerablemente mejor del ácido carbónico, como agente de espumado, así como una estabilización a la luz inesperada de los materiales espumados, si se emplean para la síntesis de los productos de adición reticulados nuevos agentes espumadores disociadores de CO₂ con fuerte efecto expansor. Estos nuevos productos de espumado se componen de productos de adición o bien mezclas de lactamas con 0,1 a 15 moles de agua, pudiendo estar sustituidos en caso dado 1 a 4 moles de agua en las mezclas o bien compuestos de adición, que se componen de 1 mol de lactama y 5 a 15 moles de H₂O, por 1 a 4 moles de polialcoholes, 20. poliaminas o hidrazinas. La obtención de tales compuestos de adición de lactamas está descrita en las patentes belgas 776 906 y 776 907.

25. Según propias investigaciones se ha descubierto que el agua y los dioles arbitrarios están fuertemente activados en los productos de adición mencionados para las reacciones de isocianato. En compara- 30.

403736

ción con la reacción de NCO/H₂O sin catalizar se encuentra el factor de activación, medido por comparación de los tiempos de valor medio a 25°C, aproximadamente en +240 a + 333

5. En comparación con la fuerte activación de reacciones de NCO/OH mediante catalizadores conocidos, tales como compuestos de estaño-(II) y estaño-(IV), que muestran factores de activación superiores a +3000, por lo tanto los productos de adición de lactama resultan productos de adición solo moderadamente activados. No era por lo tanto de esperar que estos productos de adición de las lactamas, que

10. contienen agua, en su empleo para la síntesis de materiales espumados, mostrasen un sorprendente efecto espumante de CO₂. Tampoco era de esperar que con su ayuda se pudieran obtener materiales espumados con una estabilidad considerablemente mayor contra el amarilleamiento.

15. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados mediante reacción de poliisocianatos con compuestos, que muestran como mínimo dos átomos de hidrógeno activos, en presencia de agentes de expansión disociadores de CO₂ y, en caso dado, otros agentes de expansión, activadores, estabilizadores de la espuma y otros agentes auxiliares, caracterizado porque como agente espumante disociador de CO₂ se emplean productos de adición compuestos de 0,1 a 15 moles de agua y un mol de una lactama de fórmula general.

20.



en la que X significa un grupo OH, significando entonces R hidrógeno y m representa un numero entero de 0 a 9, ó X significa un átomo de nitrógeno significando entonces R un resto alquilo C₁-C₁₈, un resto aralquilo C₇-C₁₄ o un resto piridina, en caso dado sustituido por restos alquilo inferior (C₁-C₆) y m representa el número 3, y donde en

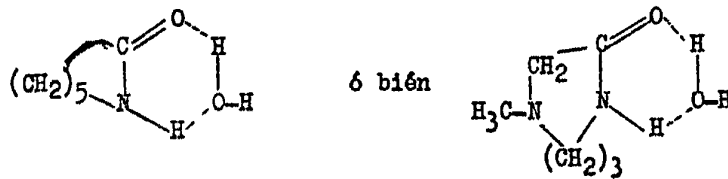
30.

403736

los productos de adición de un mol de lactama y 5 a 15 moles de agua, en caso dado, 1 a 4 moles de agua han sido sustituidos por 1 a 4 moles de polialcoholes, poliaminas o hidrazinas.

5. Los agentes de expansión preferentes son productos de adición de 1 mol de butirolactama, valerolactama, ϵ -caprolactama, 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-etil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-propil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) con 1 a 15 moles de agua. Productos de adición preferentes son aquellos de la ϵ -caprolactama con 0,3 a 10 moles de agua, en caso dado en mezcla de 0,3 a 10 moles de alcoholes bivalentes (preferentemente 1 a 10 moles de etilenglicol, 1-4- ó 2,3-butanodiol, tiodiglicol o N-metildietanclamina), que a pesar del punto de fusión relativamente alto de la ϵ -caprolactama de 700 non líquidos claros como el agua, de muy baja viscosidad. A estos agentes de espumantes preferentes les corresponde la constitución probable

15.



20. Estos disuelven, con formación de equilibrios de asociación, casi todas las diaminas, dioles, trioles, hidrato de hidrazina y derivados de hidrazina, aminoalcoholes, aminos hidroxialquiladas y cianetiladas, poliaminas, tales como dietilentriamina, trietilentetramina, N-metildietanclamina, etc.; tales compuestos adicionales (pesos moleculares hasta unos 400) pueden ser empleados simultaneamente según la presente invención aumentando la concentración de urea, uretano o hidrazodicarbonamida en el material espumado reticulado. Estos productos de adición o sus mezclas conteniendo "agua activada" se pueden mezclar espontaneamente y en forma homogénea con todos los compuestos de polihidroxilo en sí conocidos en la química de los poliuretanos, así como con prepolimeros conteniendo grupos NCO arbitrarios de estos compuestos
25. polihidroxílicos. De esta manera posible se hace un cómodo empleo de en
- 30.

403736

tos productos de adición de baja viscosidad como agentes de expansión en las reacciones de poliadición de NCO/OH, pudiéndose, en caso deseado, prescindir de los emulsionantes de H₂O necesarios para la obtención del material espumado.

5. La obtención de los productos de adición empleados como agentes de expansión, según la presente invención, y sus mezclas con productos de adición de lactama-diol o bien triol así como también con aminas e hidrazinas se efectúa, por ejemplo, en forma sencilla mediante mezcla de lactamas, preferentemente ϵ -caprolactama, con 0,1 a 15 moles de agua, en caso dado empleando simultaneamente, como arriba se ha
10. indicado, polialcoholes (de peso molecular 62 - 400), poliaminas (de peso molecular 66 - 400) o de hidrazinas (de peso molecular 32 - 400) a temperaturas por regla general de 30 a 70°C, obteniéndose líquidos de baja viscosidad que, también a temperatura ambiente, muestran en general bajas viscosidades.
15. Agentes de expansión, a emplear preferentemente según la presente invención, son, por ejemplo, las lactamas que se forman especialmente en equilibrio de asociación de, por ejemplo, 1 mol de butirolactama, valerolactama, ϵ -caprolactama, 1-N-metilhexahidrodiazepinona-
20. (3) con 0,3 a 10 moles de agua o sus mezclas con productos de adición de 0,3 moles a 10 moles de alcoholes bivalentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4- ó 2,3-butanodiol, tiodiglicol, además, sus mezclas con 0,3 moles a 4 moles de diaminas o hidrazinas. Diaminas o hidrazinas, aquí empleadas con preferencia, son:
25. hidrato de hidrazina, hidrazina, N-metilhidrazona, N,N-dimetil- y dietilhidrazina, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,2-diaminopropilendiamina, tetrametilendiamina, N-metil-propilendiamina-(1,3), pentametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, undecametilendiamina, diaminometilciclobutano, 1,4-
30. diaminociclohexano, 1,4-diamino-diciclohexilmetano, 1-metil-2,4-diamino-

403736

5. ciclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclohexano, (1,3)-*m*-xililendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, *p*-aminobencilamina, 3-cloro-4-amino-bencilamina, hexahidrobenzidina, 2,6-dicloro-1,4-diaminobenceno, *p*-fenilendiamina, tolulendiamina-(2,4), 1,3,5-trisopropilfenilendiamina-(2,4), 1,3,5-trimetilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6), 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifeniléster. Hidrazinas y aminas especialmente preferentes son: hidrato de hidrazina, *N,N*-dimetilhidrazina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, hexametilendiamina, *m*-xililendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, lisinmetiléster, trimetilhexametilendiamina, 1-metil-2,4-diaminociclohexano.

10. Empleando los productos de adición de lactama conteniendo "agua activada" mencionados y el dióxido de carbono, que se forma del "agua activada" en la reacción con isocianatos, se pueden obtener ahora según los procedimientos conocidos por la técnica, materiales espumados ligeros de alta porosidad de las más diversas clases que pueden ser tanto altamente elásticos, semiduros o duros, pudiéndose realizar la espumación en moldes abiertos o, preferentemente también en moldes cerrados. Se pueden emplear en este caso todas las técnicas conocidas sustituyéndose el agua, hasta ahora usualmente empleada, por el agente de expansión empleado según la presente invención. En caso deseado se pueden emplear, sin embargo, también simultáneamente los agentes de expansión conocidos, preferentemente los halógeno-alcanos, tales como monofluorotriclorometano.

20. En la obtención según la presente invención de los materiales espumados, es de gran importancia práctica el mejor aprovechamiento del dióxido de carbono, liberado por la reacción de $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$ durante la reacción de expansión.

25. Como muestran los ejemplos comparativos 2 y 3 se logra aquí

30.

403736

- un aumento de volumen positivamente sorprendente elevado ($\approx +\Delta V$). El efecto de espumado se puede aumentar por lo tanto arbitrariamente, por ejemplo, referido a las recetas técnicamente usuales de espumas blandas de toluilendiisocianato, sin dificultad alguna en una proporción de 20 a +40 % en volumen, indicando los valores $+\Delta V$./ los aumentos en volumen en proporción referida al volumen alcanzado en el ejemplo comparativo. Mediante el procedimiento de la presente invención se pueden obtener por lo tanto materiales espumados con unos pesos específicos especialmente bajos. Es aquí digno de destacar que tampoco unas cantidades más elevadas de lactamas incorporadas, por ejemplo de un 15 % en peso, influyen desfavorablemente las propiedades físicas de los materiales espumados de poliuretano.

- Otra ventaja de los agentes de expansión, a emplear según la presente invención, se obtiene al emplearlos en los sistemas de espuma dura de poliuretano a base de poliéster-policoles con grupos OH primarios. Tales poliésteres poseen, con relación a los isocianatos, una actividad considerablemente mayor que los poliésteres con grupos finales OH secundarios. Empleando, en tales sistemas, agua como agente de espumado entonces solamente se logra un rendimiento en gas insatisfactorio debido a una reacción desfavorable entre la reacción de reticulación y la reacción de espumado; tales materiales espumados muestran, por lo tanto; propiedades de fluidez muy malas. Como demuestra el ejemplo 11, los sistemas de espuma dura de poliuretano a base de poliéster-policoles con grupos OH primarios, que como agente de espumado contienen productos de adición de ϵ -caprolactama/agua presentan una fluidez considerablemente más favorable. Además, los productos de adición de caprolactama/agua muestran también, con relación a los isocianatos alifáticos, una actividad considerablemente incrementada, de manera que el espumado según la presente invención de isocianatos alifáticos se puede realizar con menos problemas.

403736

La estabilidad incrementada de los productos de la presente invención contra el amarilleamiento por la luz, especialmente en los materiales espumados a base de toluilendisocianatos industriales o sus productos de modificación que contienen grupos NCO por introducción de grupos uretano, biuret, alofanato, isocianurato, uretidion y carbodiimida es sorprendente igualmente. Esta estabilización a la luz alcanza un máximo cuando los materiales espumados se han obtenido empleando simultáneamente activadores en sí conocidos, tales como sales de estaño-(II), manganeso-(II), cobre-(I) y cobre-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, del ácido 2-etilcaprótico.

Los materiales espumados según la presente invención se obtienen según el conocido procedimiento de poliadición de isocianato de compuestos con dos átomos de hidrogeno activo como mínimo, especialmente de compuestos que contienen grupos hidroxilo y/o carboxilo, y poliisocianatos, en caso dado empleando simultáneamente halogeno-alcanos, activadores, emulsionantes, estabilizadores de la espuma y otros agentes auxiliares en forma en sí conocida (vease por ejemplo, R.Vieweg, A.Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane, Hanser-Verlag, München, 1966).

Los materiales espumados se preparan preferentemente mediante mezcla de los componentes líquidos, bien mezclando entre sí simultáneamente los productos de partida a reaccionar, o también preparando primeramente de un compuesto polihidroxílico, tal como polialquilonglicoléteres o poliésteres que muestran grupos hidroxilo, con un exceso de poliisocianato, un producto previo conteniendo grupos NCO, que entonces, en una segunda etapa de trabajo, se transforma con los nuevos agentes de expansión en el material espumado.

Como componentes de partida para la realización del procedimiento de la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en sí

403736

- conocidos, por ejemplo, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclohexan-1,3- y 1,4-diisocianato, así como mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-polimetilen-polimetilen-poliisocianatos, tal como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, polisocianatos que muestran productos de adición de carbodiimida-isocianato, tal y como se obtienen según la patente alemana 1 092 007, diisocianatos, tal y como se obtienen según la patente US 3 492 330, poliisocianatos, que muestran grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994 890, en la patente belga 761 626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7 102 524, poliisocianatos que muestran grupos isocianurato, tal y como se describen en las patentes alemanas 1 022 789 y 1 027 394, así como en las publicaciones de solicitud de patente alemana 1 929 034 y 2 004 048, poliisocianatos que muestran grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1 101 394, en la patente británica 889 050 y en la patente francesa 7 017 514, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen en la patente belga 723 640, poliisocianatos que muestran grupos éster según las patentes británicas 956 474 y 1 072 956, además los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos tal y como se mencionan por W. Siefgen en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1 072 385, los isocianatos tal y como se describen en las patentes alemanas 1 022 789 y 1 027 394.

403736

Naturalmente también es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos arriba mencionados.

5. Con especial preferencia se emplean los poliisocianatos industrialmente de más fácil acceso, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros y polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación.

10. Como compuestos con dos átomos de hidrógeno activo, como mínimo, entran en consideración, por ejemplo, los polihidroxipoliésteres, especialmente aquellos con una distribución de peso molecular comprendida entre 200 a 5000. La obtención de estos compuestos se logra preferentemente, por ejemplo, por reacción de óxidos de alquileo o bien mezclas de óxidos de alquileo con moléculas de partida adecuadas. Óxidos de alquileo empleados preferentemente son el óxido de etileno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 1,4-butileno. Moléculas iniciadoras adecuadas son los compuestos arbitrarios, preferentemente de bajo peso molecular, que muestran como mínimo 2 átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, 1,2-, 1,3-propanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, sorbita, azúcar de caña, polihidroxibenzenos, polihidroxi-naftalinas, polihidroxi-antracenos, poli-(hidroxiaril)-alcanos, etc.; los productos de adición de óxidos de alquileo con resinas fenólicas conteniendo grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, novolacas y compuestos similares. Como ulteriores moléculas de iniciación adecuadas para la reacción con óxidos de alquileo sean mencionadas también las di- y poliaminas primarias, tales como, por ejemplo, etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, diaminobenzenos, triaminobenzenos, así como las di- y poliaminas secundarias, tales como la N,N'-dimetil-etilendiamina, N,N-trimetiltriaminobenzenos y compuestos similares.

15.

20.

25.

30.

403736

Como compuestos con dos átomos de hidrógeno activos, como mínimo, entran también en consideración los polihidroxi poliésteres, especialmente aquellos que muestran un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 3000, entendiéndose por peso equivalente de hidroxilo la cantidad de poliéster en gramos que contiene un mol de grupos hidroxilo.

5.

La obtención de polihidroxi poliéster se efectúa, por ejemplo, por reacción de ácidos policarboxílicos, o bien de sus anhídridos, con compuestos hidroxílicos, polivalentes. Ácidos policarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido

10.

ftálico, ácido tereftálico y ácidos grasos dimerizados. Compuestos polihidroxi polivalentes adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, butanodiol-1,3, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino, hidroquinona, 4,4'-di

15.

hidroxidifenilmetano y 4,4'-dihidroxidifenilpropano. Para la preparación de los polihidroxi poliésteres se hacen reaccionar preferentemente ácidos dicarboxílicos con compuestos hidroxílicos bivalentes. En caso dado se pueden agregar, en la preparación de los polihidroxi poliésteres, adicionalmente ácidos tri- y policarboxílicos así como compuestos polihidroxi polivalentes.

20.

Según la presente invención se pueden emplear simultáneamente activadores, por ejemplo, aminas terciarias, cuya cantidad varía en general entre un 0,001 y un 10 % en peso, referido a la cantidad de polioliol y depende del peso molecular y de la estructura del componente polioliol, de la amina y del isocianato. Las aminas terciarias pueden contener aquí, en caso dado, átomos de hidrógeno activos.

25.

Aminas terciarias típicas, prácticamente no reaccionables con grupos isocianato, son, entre otras, la trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N,N'-N'-tetrame

30.

403736

5. tiletilendiamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilamino-etil-piperazina, bis[2-(N,N-dimetilamino)-etil]-éter, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-diethylaminoetil)-adipato, N,N-diethylbenzylamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, así como las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen en la patente alemana 1 229 290; como ejemplos sean mencionados: 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-ditilaminometiltetrametildisiloxano.
10. Aminas terciarias típicas de efecto catalítico, que contienen átomos de hidrógeno activos, que son reaccionables con grupos isocianato, son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos de alquileo, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, formaldehído, ciclohexanona, metilisobutilcetona, etc.
15. En lugar de las aminas se pueden emplear como catalizadores también bases nitrogenosas, tales como hidroxidos tetraalquilamónicos, así como alcalis, fenolatos alcalinos o alcoholatos alcalinos, tales como, por ejemplo, metilato de sodio, así como también hexahidrotiazinas.
20. Como catalizadores adicionales para acelerar la reacción de isocianato-poliol, especialmente para acelerar la reacción de poliéster-poliol-isocianato, se pueden emplear además compuestos orgánicos de metal, especialmente compuestos orgánicos del estaño.
25. Compuestos de estaño, a mencionar especialmente, son los estannoacilatos, tales como octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II), versatato de estaño-(II), acetato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) e las sales dialquilestánicas de ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo, dibutil-estanno-diacetato, dibutilestannodilaurato, dibutil-estanno-maleato y dioctilestannodiacetato.
30. Como agente de espumado se pueden emplear, además de los -

403736

- agentes de espumado a utilizar según la presente invención, en caso deseado compuestos de carburo halogenado licuado. Los compuestos de carburo halogenado licuados son hidrocarburos saturados, alifáticos, como mínimo parcialmente halogenados, que evaporan a, o por debajo, de la temperatura de la formación de espuma. Compuestos preferentes son los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, triclorometano, diclorodifluorometano y otros. Asimismo se pueden emplear en pequeñas cantidades aditivos para la regulación del tamaño de los poros y la estructura de las células, si bien su presencia en algunos casos no es necesaria. Además, para la preparación de los materiales espumados pueden emplearse materiales de carga al igual que colorantes o plastificantes.

- La preparación de los materiales espumados de poliuretano se puede realizar según los conocidos procedimientos de una sola etapa, de semipropolímero o prepolímero a temperatura ambiente o temperatura más elevada. Aquí se emplean ventajosamente instalaciones mecánicas - tal y como se describen, por ejemplo en la patente francesa 1 074 712.

- Como los agentes de expansión a emplear según la presente invención son líquidos se pueden realizar todas las técnicas para la obtención de materiales espumados en sí conocidas a base del procedimiento de poliadición de diisocianato, por ejemplo las técnicas de las publicaciones de solicitud de patente alemana 1 022 789, 1 027 394, 1 096 033, 1 120 691, 1 091 324, 1 264 764 y de la patente alemana 974 371.

- Mediante el empleo de los agentes de espumado, a emplear según la presente invención, en caso dado con prolongadores de cadena, se pueden obtener materiales espumados blandos, semi-duros y duros, autoextinguibles y de difícil combustión, protegidos contra la inflamación, en caso dado conteniendo grupos carbodimida y grupos isocianurato.

- Es posible obtener, según la patente belga 657 835, emplean

403736

do óxido metilfosfolínico como catalizador, materiales espumados con elevada proporción de grupos policarbodiimida.

5. También en la fabricación de materiales espumados de alta solidez a la luz se procede según las técnicas usuales, por ejemplo, empleando preferentemente diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos. Sean mencionados especialmente 1,4-tetrametilen-diisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetilendiisocianato-(1,6), 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,2-diisocianatometil-ciclobutano, dicitclohexil-4,4'-diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, p- y m-xililendiisocianato, lisinmetilato de diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, sus productos de adición con compuestos polihidroxílicos y sus productos de modificación obtenidos por uretanación, biuretación, alofanación, trimerización y carbodiimidación.
10. También son adecuados los NCO-telomerizados de los diisocianatos antes mencionados, tal y como se describen en la patente belga 723 640, especialmente aquellos del hexametilendiisocianato u otros poliisocianatos alifáticos con acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.
15. También son adecuados los diisocianatos que contienen grupos semicarbazida, tal y como se mencionan en la patente belga 721 031, especialmente aquellos de 2 moles de hexametilendiisocianato y un mol de N,N-dimetilhidrazina.
20. La obtención del material espumado se realiza en la forma usual, frecuentemente sin embargo en moldes cerrados, a temperatura ambiente, o temperaturas más elevadas, mediante una simple mezcla de los componentes de la reacción con los agentes de expansión de fácil solubilidad, a emplear según la presente invención. Según el peso específico deseado de la espuma y del grado de reticulación deseado se seleccionará la cantidad del agente de expansión según la presente invención o
- 25.
- 30.

403736

- de sus mezclas, preferentemente de manera que la proporción entre los equivalentes de agua, grupos hidroxilo, y, en caso dado, grupos amino y los equivalentes del poliisocianato se encuentre en la zona entre 0,5:1,0 y 1,5:1,0, preferentemente entre 0,8 : 1,0 y 1,2:1,0. En caso deseado se puede trabajar también con grandes excesos de isocianato, así, por ejemplo, con hasta un 400 % de exceso de isocianato, especialmente cuando, según el procedimiento de la patente belga 657 835 ó el procedimiento de la solicitud de patente alemana P 20 44 192.3, se emplean simultáneamente catalizadores generadores de grupos carbodiimida o bien isocianurato. Catalizadores con excelente capacidad formadora de carbodiimida son, por ejemplo, fosfolinas, óxido de fosfolina, fosfolidinas y óxidos de fosfolidinas, por ejemplo, 1-fenil-3-fosfolina, 3-metil-1-fenil-3-fosfolina, 1-óxido de 3-metil-1-fenil-3-fosfolina, 1-óxido de 1-metilfosfolina. Catalizadores con buena capacidad de formación de isocianurato son especialmente los productos de condensación de fenol o polifenoles polinucleares con formaldehído y dimetilamina, por ejemplo, el 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol y los condensados de mayor peso molecular de bisfenol-A, formaldehído y dimetilamina.
- Los productos del procedimiento son aptos para toda clase de empleos donde se utilizan materiales espumados blandos, semiduros y duros, por ejemplo, en el sector de la fabricación de elementos de tapicería, fabricación de colchones, para el aislamiento térmico, para la amortiguación de sonido, para el recubrimiento de textiles, para embalajes y para la fabricación de elementos estructurales. Los productos del procedimiento se pueden, naturalmente, confeccionar ulteriormente a continuación de su fabricación bien moldeándolos, prensándolos, soldándolos o, por ejemplo recubriéndolos o sobrelacándolos con soluciones o dispersiones de lacas secadoras al aire, por ejemplo, a base de poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos.

403736

Los productos del presente procedimiento, especialmente los materiales espumados de poliuretano de celulas abiertas, esponja**bles**, altamente elásticos, son además excelentemente adecuados para ser empleados como sustratos celulares (matrices) para la realización de reacciones de interfases en forma de reacciones de uno y/o varios componentes, tal y como se describen en las patentes belgas 746 982 y 746 900. Aquí se logran, por reacciones que se desarrollan bajo forma**ción** de material solido, unos aumentos en volumen de la matriz que se mantienen irreversiblemente fijados.

10. Los ejemplos siguientes sirven para explicar con más dete**lle** el procedimiento de la presente invención.

I. Para explicar la obtención de los agentes de expansión a emplear según la presente invención se menciona como ejemplo la obtención de algunos agentes de expansión a base de ϵ -caprolactama. Mediante selección de más distintas lactamas de otros compuestos OH y - mediante adición de aminas e hidrazinas se puede varias, en multiples formas, la obtención de los agentes de expansión.

15. Se mezclan en cada caso, a 50-80°C, 113 partes en peso de ϵ -caprolactama cristalizada, del punto de fusión 70°C, con

20. a) 18 partes en peso de agua (= 1 mol)
b) 23,4 partes en peso de agua (1,3 moles)
c) 36 partes en peso de agua (2 moles)
d) 54 partes en peso de agua (3 moles)
e) 90 partes en peso de agua (5 moles)
25. f) 180 partes en peso de agua (10 moles)
g) 62 partes en peso de etilenglicol (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol)
h) 122 partes en peso de etilenglicol (2 moles) y 18 partes en peso de agua (1 mol)
30. i) 90 partes en peso de 1,4-butandiol (1 mol) y 18 partes

403736

en peso de agua (1 mol)

j) 180 partes en peso de 1,4-butandiol (2 moles) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

k) 106 partes en peso de tiodiglicol (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

5.

l) 78 partes en peso de mercaptoetanol (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

m) 34,0 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexano (0,2 moles) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

10.

n) 17,0 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexano (0,1 moles) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

o) 17,0 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexano y 11,6 partes en peso de hexametildiamina (0,1 mol + 0,1 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

15.

p) 13,6 partes en peso de m-xilidendiamina (0,1 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

q) 19,8 partes en peso de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y 18 partes en peso de agua (1 mol)

20.

r) 90 partes en peso de 1,4-butandiol y 34,0 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexano (1 mol + 0,2 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

25.

s) 119 partes en peso de N-metildietanolamina, 5,0 partes en peso de hidrato de hidrazina, 34,0 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metil-ciclohexano (1 mol + 0,2 mol + 0,2 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

30.

En todos los casos a) a s) se obtienen líquidos de una viscosidad sorprendentemente baja, de excelente miscibilidad con los más distintos compuestos polihidroxílicos, los más distintos disolventes orgánicos, los más distintos poliisocianatos y sus NCO-prepolímeros, etc. que, como demuestran los ulteriores ejemplos, representan excelen

tes agentes de expansión disociadores de CO₂ para la obtención de los más distintos materiales espumados.

II. Ejemplos

Ejemplo 1

5.

A Ejemplo comparativo

El material espumado de poliéster-poliuretano blando, empleado en este ejemplo, se obtuvo en la forma siguiente, según procedimiento conocido:

10.

100 partes en peso de un poliéster constituido de óxido de propileno y óxido de etileno, para cuya obtención se emplearon trimetilpropano y 1,2-propilenglicol (1:1) como iniciadores (índice OH 49), 2,7 partes en peso de agua, 1,0 partes en peso de un poliéterpolisoloxano, 0,2 partes en peso de trietilendiamina y 0,2 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaproico se mezclan entre sí.

15.

A esta mezcla se agregan 36,3 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % 2,4- y 20 % 2,6-isómero) y se mezcla intimamente por medio de un agitador muy revolucionado. Después de un tiempo de iniciación de unos 10 segundos comienza la formación de espuma y se forma un material espumado de poliuretano elástico-blando que tiene células abiertas y posee un peso específico de 38 kg/m³.

20.

B) Procedimiento según la presente invención

25.

Se procede como se ha descrito bajo A, se sustituyen sin embargo las 2,7 partes en peso de agua empleadas por 15,72 partes en peso del agente de espumado Ib) que contiene una cantidad de 2,7 partes en peso de agua. Además se aumenta la proporción de toluilendiisocianato mencionada bajo A) en 10,1 partes en peso para fijar la proporción ϵ -caprolactama, en el transcurso de la reacción de expansión durante la síntesis del material espumado químicamente, como interruptor de cadenas o bien como producto de adición de toluilendiisocianato 2:1 (= disociador). La formación de la espuma se desarrolla en for

30.

403736

- ma acelerada, la altura de subida máxima de la espuma se logra en unos 30 segundos más rápidamente que en el ensayo comparativo A). El peso específico del material espumado determinado se ha reducido, con un tiempo de calentamiento ulterior comparable de una hora a 80°, en comparación con el ensayo comparativo A) en un 22,5 %; se aprecia un peso específico medio de 29,4 kg/m³ mientras en A) el peso específico asciende a unos 38 kg/m³. El material espumado de poliuretano elástico, blando, obtenido según B) está estabilizado contra el amarilleamiento por la luz diurna. Mientras el material espumado obtenido según A), bajo la luz diurna, ya después de dos días se tinte ligeramente de amarillo en la superficie y después de 2 semanas ha alcanzado un destacado color amarillo, el material espumado obtenido según B) se ha mantenido prácticamente incoloro.

- Calculando en el ensayo según B) el mayor efecto de espumado, en comparación con el ejemplo A), del agente de espumado de la presente invención mediante los pesos específicos determinados, se obtiene en el caso del procedimiento de la presente invención, referido a cantidades de material espumada en forma comparativa, un aprovechamiento en aproximadamente un 30 % mayor de la reacción de espumado de CO₂ ($\Delta V = 30\%$ en vol.).

- Efectuando además el espumado descrito bajo B) con la cantidad más reducida de diisocianato descrito bajo A); manteniéndose sin considerar la proporción de ϵ -caprolactama, se obtiene un material espumado que muestra unas células en un 40 % menos abiertas que el material espumado según A). Si, finalmente, la espumación se efectúa en un molde cerrado se reduce más aún las células abiertas y se mejora la capacidad de aislamiento térmico del material espumado comprimido. Las zonas marginales del material espumado obtenido muestran una superficie lisa y homogénea.

30. Ejemplo 2

403736

A) Ejemplo comparativo

5. Mezolando 100 partes en peso de un poliéster iniciado con glicerina, que contiene un 55 % en peso de óxido de propileno y un 45 % en peso de óxido de etileno (indice hidroxilo 56) con 4,0 partes en peso de agua, 1,0 partes en peso de un poliésterpolisiloxano, 0,4 partes en peso de N,N,N"-pentametil-dietilentriamina, 0,35 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaprónico y 51,3 partes en peso de tolulendiisocianato (65 % de 2,4- y 35% de 2,6-isómero) se obtiene un material espumado de poliuretano de poros abiertos, blando-elástico con buenas propiedades físicas, que tiene un peso específico de 29 Kg/m³.

10.

B) Procedimiento según la presente invención

15. Se procede como se ha descrito bajo A), se sustituyen sin embargo las 4,0 partes en peso de agua empleadas por 12,37 partes en peso del agente espumado Id) que se compone de 1 mol de ϵ -caprolactama y 3 moles de agua. Para la fabricación del material espumado se emplean 57,72 partes en peso de la mezcla de diisocianato mencionada bajo A). El peso específico obtenido está reducido en un 20 % aproximadamente en comparación con el de la receta descrita bajo A). Se aprecia un peso específico medio de 23,2 kg/m³ en comparación con 29 kg/m³

20. en el ensayo A) y se logra practicamente la misma estabilización contra el amarilleamiento a la luz diurna, o bien en presencia de trazas de gases ácidos, como se ha mencionado en el ejemplo 1 bajo B.

25. Sustituyendo en este ejemplo la cantidad de agente de espumado activado mencionada bajo B) por cantidades equivalentes de los agentes de espumado mencionados en I bajo a), e), f), g), i), n), o), q), r) y s), que adicionalmente contienen 0,3 partes en peso de una sal de manganeso-(II) del ácido 2-etilcaprónico y 0,1 partes en peso de cloruro de cobre-(I), se obtienen materiales espumados elásticos, blandos, estabilizados contra el amarilleamiento como se ha descrito bajo B)

30.

403736

que, comparados con el peso específico de 29 kg/m³ obtenido en el ensayo comparativo bajo A), muestran las siguientes disminuciones del peso específico:

- 5. a) 22 kg/m³ n) 24,7 kg/m³
- e) 22,9 " o) 24,3 "
- f) 23,9 " q) 24 "
- g) 22,8 " r) 23,6 "
- i) 24 " s) 25 "

Ejemplo 3

10. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 2 B), pero se emplean otros agentes de expansión activados que, en caso dado, contienen 4,0 partes en peso de agua y que se obtuvieron según las indicaciones bajo I de los componentes siguientes:

15. a) 128 partes en peso de 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) (1 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

b) 142 partes en peso de 1-N-etil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) (1 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

c) 204 partes en peso de 1-N-bencil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) (1 mol) y 36 partes en peso de agua (2 moles)

20. d) 99 partes en peso de valerolactama (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

e) 85 partes en peso de butirolactama (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

25. f) 71 partes en peso de propiolactama (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol)

Se obtienen materiales espumados estabilizados contra el amarilleamiento por la luz diurna como en el ejemplo 2 B) que, en promedio, tienen los siguientes peso específicos disminuidos con relación a 2 A) (valor de referencia 29 kg/m³)

- 30. a) 21,9 kg/m³ d) 23,5 kg/m³

403736

- b) 23,4 Kg/m³
- c) 24,2 "
- e) 22,8 kg/m³
- f) 23,5 "

Ejemplo 4

A) Ejemplo comparativo

5. Mezclando los siguientes componentes se prepara un material espumado de poliéster blando, de poros abiertos:

100 partes en peso de poliéster debilmente ramificado de ácido adipico, dietilenglicol y trimetilolpropano (peso molecular 2500, indice OH 60)

10. 2,4 partes en peso de agua

4,2 partes en peso de sulfonato de Na-aceite de ricino (50 % en peso de agua)

1,5 partes en peso de hidroxidifenil bencilado, que está etoxilada

15. 1,4 partes en peso de N,N-dimetil-bencilamina y

0,3 partes en peso de una sal de Mn(II) del ácido 2-etil caproico

0,1 partes en peso de aceite de parafina

20. 55 partes en peso de tolulendiisococanato (65 % de 2,4- y 35 % de 2,6-isómero)

B) Procedimiento según la presente invención

25. Se procede como se ha descrito bajo A), pero se sustituyen las 2,4 partes en peso de agua empleadas por 17,46 partes en peso de el agente de espumado descrito en I bajo a) que se compone de 1 mol de ϵ -caprolactama y 1 mol de agua. Se emplean en total 66,6 partes en peso de tolulendiisococanato con la distribución de isómeros mencionada bajo A). Se obtiene un material espumado elástico, blando, que está estabilizado contra el amarilleamiento y que, en comparación con el peso específico de 25 kg/m³ mencionado bajo A), tiene solamente un peso específico de unos 20 kg/m³.

30.

403736

Ejemplo 5

A) Ensayo comparativo

Mezclando los siguientes componentes se prepara un material espumado de poliéster blando, de poros abiertos:

5. 100 partes en peso de óxido polipropilénico-óxido polietilénico-poliéster a base de trimetilolpropano y hexantriol con un 67 % de grupos OH primarios en posición final (índice OH 35)
- 2,5 partes en peso de agua
- 0,2 partes en peso de una sal de manganeso-(II) del ácido 10. 2-etilcapróico
- 0,1 partes en peso de cloruro de cobre-(I)
- 0,3 partes en peso de trietilendiamina
- 41,4 partes en peso de un isocianato, conteniendo grupos uretano, que se obtuvo como sigue:
15. Mediante reacción de 79 partes en peso de una mezcla de un 70 % en peso de trimetilolpropano y un 30 % en peso de butanodiol-1,3 con 921 partes en peso de una mezcla de isómeros de toluilendiisocianato de un 65 % de 2,4-diisocianatotolueno y un 35 % en peso de 2,6-diisocianatotolueno a 80 - 100°C y ulterior eliminación del diisocianato sin reaccionar mediante destilación se obtiene un poliuretano 20. conteniendo grupos isocianato con un 17 % en peso aproximadamente de grupos NCO, 40 partes en peso de este producto presente como resina sólida se disuelven en 60 partes en peso de mezcla de isómeros de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómeros); la solución 25. clara obtenida tiene un contenido en NCO de un 35,5 % y una viscosidad de 140 cP a 25°C.

El material espumado es altamente elástico y tiene un peso específico de 43 kg/m³.

B) Procedimiento según la presente invención

30. Se procede como se ha descrito bajo A, se sustituyen, sin

403736

5. embargo, las 2,5 partes en peso de agua por 18,2 partes en peso del agente de espumado mencionado en I bajo a) que se compone de 1 mol de ϵ -caprolactama y 1 mol de agua. Se emplean además 55 partes en peso de la mezcla de poliisocianato mencionada bajo A). Se obtiene un material espumado altamente elástico de mayor estabilidad al amarilleamiento que, en comparación con el peso específico de 43 kg/m^3 bajo A), tiene un peso específico reducido en aproximadamente un 20% de solo $34,4 \text{ kg/m}^3$.

Ejemplo 6

10. A) Ensayo comparativo

Mezclando los siguientes componentes se prepara un material espumado de poliuretano blando, elástico:

15. 100 partes en peso de óxido de propileno-óxido de polietileno-poliéster ramificado a base de trimetilolpropano y hexanotriol con un 67% de grupos OH primarios en posición final (índice OH 35)

3,0 partes en peso de agua

0,5 partes en peso de N,N',N"-pentametil-dietilentriamina.

20. 55 partes en peso de difenilmetanodisocianato en bruto, que se ha obtenido por condensación de anilina con formaldehído y ulterior fosgenación (viscosidad 200 cP a 25°C, contenido en NCO 32%).

El material espumado tiene buenas propiedades físicas y un peso específico de 64 kg/m^3 .

B) Procedimiento según la presente invención

25. Se procede como se ha descrito bajo A), se sustituyen sin embargo las 3,0 partes en peso de agua por 21,8 partes en peso del agente de espumado mencionado en I bajo a) que se compone de 1 mol de ϵ -caprolactama y 1 mol de agua. En total se emplean aquí 76 partes en peso de la mezcla de diisocianato industrial mencionada bajo A). Se obtiene un material espumado que en comparación con el mencionado bajo A) tiene un peso específico reducido en un 18% aproximadamente de 52,5

30.

403736

kg/m³ mientras en el ejemplo comparativo A) se halló un peso específico medio de 64 kg/m³.

Ejemplo 7

- Una mezcla de 25 partes en peso de un poliéster constituido a base de óxido de etileno para cuya obtención se empleó trimetilolpropano como iniciador (índice OH 520), 15,78 partes en peso del agente de espumado mencionado en I bajo e), que contiene aproximadamente 7 partes en peso de agua y se obtuvo a partir de 1 mol de ϵ -caprolactama y 5 moles de agua según el ejemplo 1, 7 partes en peso de óxido 1-metil-fosfolínico, 1 parte en peso de estabilizador de silicona (SF 1109 de General Electric), 0,3 partes en peso de endoetilen piperazina y 13 partes en peso de monofluorotriclorometano se mezclan también como 380 partes en peso de una mezcla de tolulendiisocianato - que lleva grupos biuret con una repartición de isómeros de 80/20 % en peso (2,4 : 2,6-isómero) (contenido en NCO 33,8%). Se obtiene un material espumado duro autoextinguible con un peso específico muy reducido de unos 13,5 kg/m³ que contiene grupos uretano, úrea, biuret y carbodiimida.

Ejemplo 8

- 100 partes en peso de un poliéster obtenido a partir de 1 mol de ácido adípico, 2 moles de anhídrido ftálico, 1 mol de ácido oléico así como 5 moles de glicerina, con un contenido en hidroxilo de un 13,2 % se mezclan bien con una mezcla de activador de 2 partes de un éster obtenido de 2 moles de N,N-dimetiletanolamina y 1 mol de ácido adípico, 0,03 partes en peso de una sal de manganeso-(II) del ácido 2-etilencaproico así como 20,6 partes en peso del agente de espumado mencionado en I bajo c), que contiene 2,5 partes en peso de agua [obtenido de 1 mol de ϵ -caprolactama y dos moles de agua según el ejemplo 1] y en el que adicionalmente se han disuelto 2,5 partes en peso de la sal sódica del sulfato de aceite de ricino. Esta mezcla se mezcla

403736

5. bajo buena agitación, con 112 partes en peso de una mezcla de toluilendiisocianato conteniendo grupos biuret con la distribución de isómeros de 80/20, % en peso (2,4 : 2,6-isómero) que tiene un contenido en grupos OH de un 32,4 %. Se obtiene un material espumado duro con un peso específico reducido en aproximadamente un 19 %, en comparación con los materiales espumados obtenidos según los procedimientos usuales. El material espumado está estabilizado contra el amarilleamiento por la luz diurna y tiene un peso específico de 31 kg/m³.

Ejemplo 9

10. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 2B) pero en lugar de las mezclas de toluilendiisocianato allí mencionada se emplean soluciones de productos de telomerización en toluilendiisocianatos que, según la patente belga 723 640, se han obtenido por polimerización de a) 400 partes en peso de acetato de vinilo, b) 400 partes en peso de acrilato de butilo y c) 400 partes en peso de estireno en 1000 partes en peso de toluilendiisocianato industrial con la distribución de isómeros 80/20. En el caso de a) se emplean 80 partes en peso (32,5 % de NCO), en el de b) 85 partes en peso (31,5 % de NCO) y en el de c) 87 partes en peso (30,2 % de NCO) de la mezcla de poliisocianato para la espumación.
- 15.
- 20.

25. Se obtienen materiales espumados semiduros, elastificados, estabilizados contra el amarilleamiento por la luz que, en comparación con ensayos comparativos con el agua usual como agente de expansión, tienen unos pesos específicos reducidos en un 20 % aproximadamente de a) 24 kg/m³, b) 23,6 kg/m³ y c) 24,2 kg/m³.

Ejemplo 10

- Este ejemplo muestra la obtención de materiales espumados extremadamente sólidos a la luz.
- Primeramente se preparan poliisocianatos de alto peso molecular conteniendo en promedio 3 grupos de NCO por molécula (pre-
- 30.

403736

- límeros de NCO) haciendo reaccionar a) 58 partes en peso de hexametilendiisocianato, b) 75,5 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, c) 64 partes en peso de m-xililondiiisocianato, d) 83 partes en peso de una solución de hexametilendiisocianato, conteniendo grupos biuret (36 % de NCO), e) 91 partes en peso de un 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (32,8 % de NCO), f) 103 partes en peso de un hexametilendiisocianato injertado con acetato de vinilo (contenido en acetato de polivinilo aprox. un 30 % en peso) que se ha disuelto en un 70 % en peso de hexametilendiisocianato (29 % de NCO) con 100 partes en peso de un poliéster iniciado con glicerina, durante 30 minutos a 120°C. El poliéster se compone de un 55 % en peso de óxido de propileno, 45 % en peso de óxido de etileno y tiene un índice de hidroxilo de 56. Se obtiene una mezcla de prepolimero de NCO con el isocianato monomero empleado en exceso. Las mezclas se dejan enfriar a 40°C. Las mezclas de polímero obtenidas bajo a) a f) se introducen y agitan en cada caso con 1,2 partes en peso de un poliésterpolisiloxano, 1,6 partes en peso de trietilendiamina y 1,2 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaproico a 40°C. Después se introducen y agitan en cada mezcla 20,1 partes en peso del agente de espumado descrito en I bajo a) y que se compone de 1 mol de ϵ -caprolactama y 1 mol de agua. Se obtienen materiales espumados de máxima estabilidad a la luz con los siguientes pesos específicos:

- | | | |
|-----|---------------------------|-------------------------|
| 25. | a) 24 kg/m ³ | d) 25 kg/m ³ |
| | b) 27 kg/m ³ | e) 26 kg/m ³ |
| | c) 23,8 kg/m ³ | f) 27 kg/m ³ |

Ejemplo 11

- Una mezcla de 100 g de óxido etilénico-poliéster, que se ha iniciado en un 50 OH-% de trimetilolpropano y en un 50 OH-% de su crosa, del índice OH 510, 1,5 g de estabilizador de silicona (estabi

403736

- lizador OS 610 de Farbenfabriken Bayer AG), 0,5 g de endo-otilenpi-
perazina, 2 g de agua, 40 g de monofluortriclorometano se mezola in-
timamente con 131 g del poliisocianato obtenido según el ejemplo 1 A
de la patente francesa 7 017 934, conteniendo grupos biuret, con un
5. contenido en NCO de un 33,5 % y se vierte en un tubo de material sin-
tético de 2 m de longitud con un diámetro de 9,5 cm. La mezcla de -
reacción alcanza una altura de 95 cm. Empleando en lugar de 2 g de
agua 4,5 g de una mezcla de 5 moles de agua y 1 mol de ϵ -caprolacta-
ma se alcanza, bajo las mismas condiciones de ensayo, una altura de
10. 121 cm.

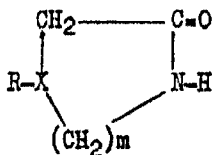
- N O T A -

- 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
15. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamou-
tal. También debe hacerse constar que el invento corresponde a una -
Solicitud de Patente, presentada en la República Federal Alemana, con
fecha 12 de junio de 1.971, bajo el número P 21 29 198.5, acogiendo-
se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Interna-
20. cionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido
invento y por lo que solicita Patente de Invención por 20 años en Es-
paña, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS;
caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de materiales espu-
25. mados, caracterizado porque comprende hacer reaccionar poliisociana-
tos con compuestos que muestran como mínimo dos átomos de hidrógeno
activos en presencia de agentes de espumado disociadores de CO₂ y en
caso dado con otros agentes de espumado, activadores, estabilizadores
de espuma y otros agentes auxiliares, siendo dicho agente de espumado,
30. disociador de CO₂, un compuesto de adición que comprende de 0,1 a 15

403736

moles de agua y 1 mol de una lactama de fórmula general



5. en la que X significa un grupo CH₃, significando entonces R hidrógeno y m un número entero de cero a 9, ó X significa un átomo de nitrógeno, significando entonces R un resto de alquilo C₁-C₁₈, un resto aralquilo C₇-C₁₅ o un resto piridina en caso dado sustituido por restos alquilo inferior (C₁-C₆) y m el número 3, habiéndose sustituido
10. en los compuestos de adición de 1 mol de lactama y 5 - 15 moles de agua en caso dado 1 a 4 moles de agua por 1 a 4 moles de polialcoholes, poliaminas o hidrazinas.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de espumado disociadores de CO₂ son productos de adición líquidos, fácilmente solubles en disolventes orgánicos,
15. compuestos de 1 mol de ϵ -caprolactama y 0,3 a 10 moles de agua.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de espumado disociadores de CO₂ son productos de adición líquidos, fácilmente solubles en disolventes orgánicos de
20. ϵ -caprolactama y 0,3 a 10 moles de agua y 0,3 a 10 moles de alcoholes bivalentes, preferentemente 1 a 10 moles de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, tiodiglicol o N-metildietanolamina.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de expansión disociadores de CO₂ son productos de adición de 1 mol de ϵ -caprolactama y 0,3 a 10 moles de agua y 0,3
25. a 4 moles de diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas, o hidrazinas, preferentemente hexametildiamina, isoforondiamina, m-xililendiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, hidrazina, hidrato de hidrazina, hidrazina N,N-dimetilica.
30. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, carac

403736

terizado porque la espumación se efectua en moldes cerrados.

6.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 12 OCT. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEDO Y MOJER
D. P. Firmador L. Gasto Ferrández

