

414705

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 394-Sp.



## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES  
ESPUMADOS SEMIDUROS.-

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08J

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

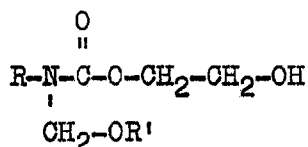
La obtención de materiales espumados de poliuretano a partir de polioles de alto peso molecular, poliisocianatos y alcoholes de bajo peso molecular, de efecto reticulador o prolongador, o de aminas, en presencia de activadores y agentes de propulsión, ya es conocida.

5.



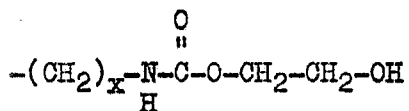
Por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.284.963 se conoce que, para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano reticulados, se pueden emplear derivados de metiloléter de fórmula

5.



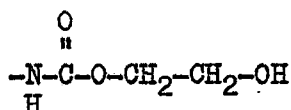
en la que R significa hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, un resto alquilenos lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, el grupo

10.



15.

(x significa un número entero entre 1 y 6) ó



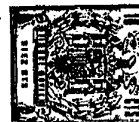
20.

y en la que R' significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono.

25.

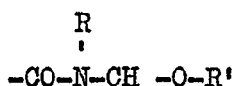
Se ha demostrado ahora que unos derivados especiales de metiloléter son particularmente adecuados para la obtención de materiales espumados de poliuretano semi-duros. Aquí se mejoran considerablemente las propiedades físicas de los materiales espumados de poliuretano semi-duros, especialmente su resistencia y solidez al rasgado, así como también su capacidad adhesiva (sin la adición de adhesivos) sobre materiales sintéticos, por ejemplo, a base de polime-

30.

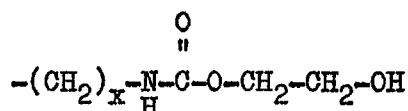


rización, por ejemplo, sobre materiales sintéticos de polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno o polímeros de cloruro de polivinilo.

5. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano semi-duros a partir de compuestos polihidroxílicos de peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 5.000, agentes de reticulación que lleven poliisocianatos y grupos hidroxilo, con un peso molecular inferior a 500, agua y, en caso dado, agentes de propulsión orgánicos, así como, en caso dado, en presencia de agentes auxiliares de la espumación en si conocidos, caracterizado porque como agente de reticulación se emplean aquellos compuestos alifáticos que, además de como mínimo un grupo hidroxilo, contengan como mínimo un grupo
- 10.
- 15.



- en la que R' significa un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono y R significa preferentemente hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, un resto alquileno lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, el grupo
- 20.
- 25.



(x representa un número entero entre 1 y 6) ó

- 30.
- $$-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$$



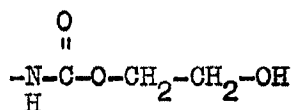
Según la presente invención tiene preferencia un procedimiento que consiste en que como agente de reticulación se emplean derivados de metiloléter de fórmula



en la que R significa hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, un resto alquilenos lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, el grupo



15. (x significa un número entero entre 1 y 6) ó



20. en la que R' significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono.

25. Los derivados de metiloléter a emplear según la presente invención son en si conocidos y se pueden obtener, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.284.963 (que corresponde a la patente US 3.459.789).

Como ejemplos sean mencionados los compuestos siguientes:



1.  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$
  2.  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\underset{\text{CH}_2-\text{OCH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
  5.  $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{OOC}-\underset{\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_x-\underset{\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\text{N}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$   
 $x = 1, 2, 4, 6$
  10.  $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{OOC}-\underset{\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\text{N}}-\underset{\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\text{N}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
  15.  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
- Como componentes de partida para la realización del procedimiento de la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos aralifáticos y aromáticos en si conocidos, por ejemplo, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclohexan-1,4- y -1,4-diisocianato, así como las 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, difenilmetan-4,4'-diisocianato, naf-tilen-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgena-ción, los poliisocianatos que llevan productos de adición de carbodiimida-isocianato, tal y como se obtienen según la patente alemana 1.092.007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos

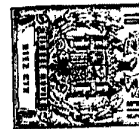


- que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la publicación de la solicitud de patente holandesa 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394 así como en las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas 1.929.034 y 2.004.048, los poliuretanos que llevan 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, los poliisocianatos obtenidos por reacción de telomerización, tal y como se describen en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan 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 in 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 mencionan en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394.

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

- Tienen especial preferencia, por regla general, los poliisocianatos técnicamente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros y polifenil-polimetileno-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación.

- Como compuestos polihidroxílicos entran en principio en consideración todos los compuestos conocidos, que



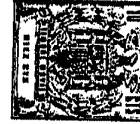
5. lleven como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular de 800 - 10.000, preferentemente 1.000 - 5.000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteramidas que contienen como mínimo dos, por regla general 2 - 8, preferentemente 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos tanto homogéneos como también celulares.
10. Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes, tal y como se emplean en la industria. En lugar de los ácidos carboxílicos libres se pueden emplear también sin embargo los correspondientes anhídridos
15. de ácidos policarboxílicos, los ésteres de ácido policarboxílico o las mezclas de varios compuestos para la obtención de los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos que, en caso dado, pueden estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como representantes individuales de estos sean
20. mencionados como ejemplo: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico,
25. ácidos grasos monómeros, dímeros y trimeros, tereftalato de dimetilo. Como componentes poliol entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), glicerina, trimetilolpropano,
30. tricool-(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), glicerina, tri-



5. metilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloleto, pentaeritrita, manita y sorbita, glicosuro metílico, además, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles. Los poliésteres con grupos carboxilo en posición final son asimismo adecuados para la reacción según la presente invención con los poliisocianato.

10. También los poliésteres que llevan preferentemente dos grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en si conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido estirénico o epiclorohidrina, en caso dado con átomos de hidrógeno reactivos como componente de iniciación, por ejemplo, alcoholes o aminas, por ejemplo, glicerina,  
15. trimetilolpropano, etilenglicol, 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entra en consideración el poliéter de sucrosa.

20. Representantes de los compuestos polihidroxílicos a emplear según la presente invención se describen, por ejemplo, en Saunders-Frisch, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", tomo I y II, Interscience Publishers 1962 y 1964 (pág. 32 y siguiente tomo I y pág. 5 y 198 y siguiente en tomo II) así como en "Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en  
25. las páginas 45 a 71. Las resinas de epóxido, los productos de hidrogenación de copolímeros de olefina, copolímeros de óxido de carbono, las resinas de fenol-formaldehido reaccionadas con óxidos alquilénicos, así como también las  
30. resinas de úrea-formaldehido son utilizables. Se pueden em-



5. emplear al mismo tiempo también los compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, por ejemplo, de la clase ya mencionada y/o los agentes prolongadores de cadena, tales como glicoles, diaminas o agua, en proporción se pueden emplear también las aldiminas y cetiminas.

10. Como agente propulsor entra especialmente el agua en consideración. Junto con el agua se pueden emplear sin embargo también los agentes propulsores orgánicos conocidos, por ejemplo, monofluorotriclorometano o difluordiclorometano, cloruro metilénico u otros compuestos fácilmente volátiles.

15. La realización del procedimiento según la presente invención se efectúa en forma en si conocida. Los componentes de reacción se mezclan aquí por regla general con máquinas, bien según el procedimiento conocido de una sola etapa o según el conocido procedimiento de prepolímero y con una característica por regla general entre 90 y 110. La característica indica el número de grupos isocianato que se emplean en la reacción con 100 átomos de hidrógeno activos.

20. En el procedimiento de la presente invención se emplean como mínimo tres partes en peso del agente de reticulación de la presente invención, preferentemente 3 a 50 partes en peso, referido a 100 partes en peso del compuesto polihidroxílico del peso molecular 800 a 10.000.

25. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear simultáneamente además, en caso dado los agentes auxiliares de espumación en si conocidos, por ejemplo, emulsionantes, catalizadores o estabilizadores. Como emulsionante sea mencionado, por ejemplo, el aceite de ricino sulfonado, como catalizadores entran en consideración los conocidos en la química de los poliuretanos, por ejemplo, los com-

30.



5. puestos de metal orgánicos tales como octoato de estaño (II) o las aminas terciarias, tales como trietilendiamina, mientras como estabilizadores se emplean por regla general los copolímeros de bloque de polisiloxano-óxido polialquílico. Naturalmente también es posible emplear al mismo tiempo materiales de carga, colorantes o aditivos inhibidores de la inflamación.

10. En el procedimiento de la presente invención se introduce la mezcla de reacción en un molde, que frecuentemente está preferentemente revestido de una lámina de material sintético moldeada en vacío. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, el aluminio o el material sintético, por ejemplo, la resina epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo moldeado.

15. La espumación en molde se puede efectuar también de manera que la pieza moldeada tenga en su superficie estructura celular, pero también se puede realizar de manera que la pieza moldeada tenga una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención se puede proceder en este caso introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para rellenar el interior del molde con material espumado. En este último de los casos se trabaja bajo "overcharging". El trabajar de esta manera se conoce, por ejemplo, de la patente US 1.178.490 o de la patente US 3.182.104.

20.

25.

30. En el espumado en molde según la presente invención se emplean frecuentemente los agentes separadores cerosos, en si conocidos.





5.	Peso específico	DIN 53420	(kg/m <sup>3</sup> )	150
	Resistencia a la tracción	DIN 53571	(kp/cm <sup>2</sup> )	4,1
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571	( % )	55
	Resistencia a la compresión (40 % de compresión)	DIN 53577	(p/cm <sup>2</sup> )	1000
	Resistencia de adhesión entre la espuma y lámina de ABS/PVC		(p)	1130 - 1530

Ejemplo 2

Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 1 se hacen reaccionar:

- 10. 90 g del poliéter arriba mencionado
- 15 g de CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- 2 g de agua
- 0,5 g de N-metil-N-(N'-β-dimetilaminoetil)-piperazina y
- 50 g del poliisocianato mencionado en el ejemplo 1.

15. El material espumado formado muestra con un grado de compresión de aproximadamente 1:2 las siguientes propiedades:

20.	Peso específico	DIN 53420	(kg/m <sup>3</sup> )	155
	Resistencia a la tracción	DIN 53571	(kp/cm <sup>2</sup> )	3,9
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571	( % )	85
	Resistencia a la compresión (40 % de compresión)	DIN 53577	(p/cm <sup>2</sup> )	527
	Resistencia de adhesión entre la espuma y lámina de ABS/PVC		(p)	1850 - 2400

Ejemplo 3

25. Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 1 se hacen reaccionar:

- 90 g del poliéter arriba mencionado
- 15 g de HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OC(=O)-N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-N-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{-O-CH}_2 & & \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \end{matrix}$
- 2 g de agua

30.



0,5 g de N-metil-N-(N'- $\beta$ -dimetilaminoetil)-piperazina y 50 g del poliisocianato mencionado en el ejemplo 1.

El material espumado formado muestra con un grado de compresión de aproximadamente 1:2 las siguientes propiedades:

5.	Peso específico	DIN 53420	(kg/m <sup>3</sup> )	160
	Resistencia a la tracción	DIN 53571	(kp/cm <sup>2</sup> )	3,9
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571	( % )	45
	Resistencia a la compresión (40 % de compresión)	DIN 53577	(p/cm <sup>2</sup> )	1000
10.	Resistencia de adhesión entre la espuma y lámina de ABS/PVC		(p)	1740 - 2030

Ejemplo comparativo

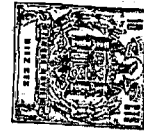
En este ejemplo se emplea trietanolamina como reticulador, en lugar de los derivados de metiloléter empleados según la presente invención.

Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 1 se hacen reaccionar:

- 90 g del poliéter allí indicado
- 5 g de trietanolamina
- 20. 2 g de aceite tall-oil
- 2,5 g de agua
- 0,5 g de N-metil-N-(N'- -dimetilaminoetil)-piperazina y
- 60 g del poliisocianato mencionado en el ejemplo 1.

El material espumado formado muestra con un grado de compresión de aproximadamente 1:2 las siguientes propiedades:

25.	Peso específico	DIN 53420	(kg/m <sup>3</sup> )	150
	Resistencia a la tracción	DIN 53571	(kp/cm <sup>2</sup> )	3,5
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571	( % )	35
30.	Resistencia a la compresión (40 % de compresión)	DIN 53577	(p/cm <sup>2</sup> )	950



Resistencia de adhesión entre la espuma y lámina de ABS/PVC

(p)

300 - 800

N O T A

5. 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

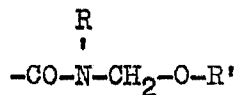
10. en Alemania, con fecha 13 de Mayo de 1972, bajo el número P 22 32 484.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

15. sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS SEMIDUROS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados semiduros, a partir de compuestos polihidroxílicos de peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000

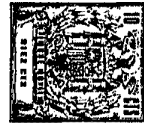
20. a 5.000, agentes de reticulación que lleven poliisocianatos y grupos hidroxilo, con un peso molecular inferior a 500, agua y, en caso dado, agentes de propulsión orgánicos, así como, en caso dado, en presencia de agentes auxiliares de la espumación en si conocidos, caracterizado porque como

25. agente de reticulación se emplean aquellos compuestos alifáticos que, además de como mínimo un grupo hidroxilo, contengan como mínimo un grupo

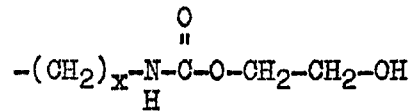


30. en la que R' significa un resto alquilo o hidroxialquilo

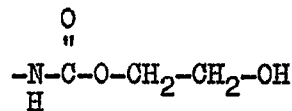
m6



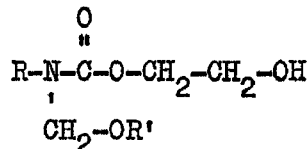
5. con 1 a 12 átomos de carbono y R significa preferentemente hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, un resto alquileno lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, el grupo



10. (x representa un número entero entre 1 y 6) ó



15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de reticulación se emplean derivados de metiloléter de fórmula



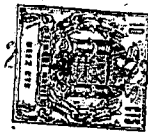
20. en la que R significa hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, un resto alquileno lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, el grupo

25. 
$$-(\text{CH}_2)_x \underset{\text{H}}{\text{N}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$$

- (x significa un número entero entre 1 y 6) ó

30. 
$$\underset{\text{H}}{\text{N}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$$

*ME*



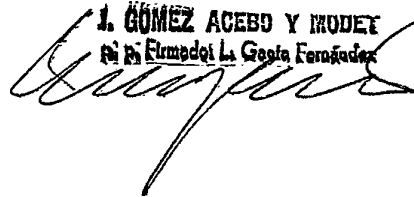
en la que R' significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono.

5.

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

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAYO 1973  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER  
Firmado en La Gesta Ferrogas  


ME