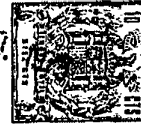


PATENTE DE INVENCION

Le A 14 538-Sp.

417587



417587

Int. Cl.: 086

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION SELECTIVA DE GRUPOS
BIURET, ALOFANATO, URETONIMINA Y URETDIONA DE RESINAS
DE POLIURETANO.

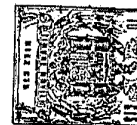
=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un nuevo procedi-
miento para la eliminación selectiva de grupos biuret,
alofanato, uretdiona y uretonimina de la estructura mole-
cular de poliuretanos reticulados. El proceso hace posible
5. la producción de nuevas resinas y espumas sintéticas, celu-

417587



lares, linearizadas.

5. A la vista de las cantidades en incremento de residuos producidos en el procesado de productos de poliuretano, existe un gran interés en encontrar un método técnicamente simple para convertir los productos residuales de poliuretano (por ejemplo desperdicios elastómeros, espumas, escamas de espuma, películas, hojas porosas o hilos) en productos que puedan retornarse al proceso de producción.

10. En el pasado solamente se conocía que los poliuretanos de elevado peso molecular pueden ser degradados de una forma no muy selectiva a productos de bajo peso molecular, mediante calentamiento prolongado en disolventes polares, lo cual causa la rotura de los enlaces uretano y/o éster.

15. Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que varias lactamas y azalactamas líquidas o fundidas, y sus compuestos de adición con sustancias formadoras de aductos que contienen átomos de hidrógeno Zerewitinoff-activos, cuya preparación ha sido descrita, por ejemplo, en las patentes alemanas Nos. 2.062.288, 2.117.576, 2.129.198 y 2.062.289, son capaces de eliminar de forma rápida y selectiva los grupos alofanato, biuret, uretonimina y uretdiona en resinas y espumas de poliuretano, celulares, reticuladas. La invención representa un método de linearización nuevo y particularmente valioso puesto que todos los enlaces isocianato de la longitud de la cadena, tales como grupos urea y grupos uretano, son preservados en la estructura molecular.

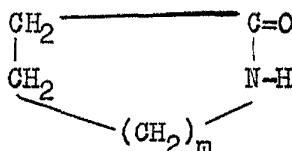
20.

25.

30. Por consiguiente, la invención se relaciona con un procedimiento para la eliminación selectiva de grupos biuret, alofanato, uretonimina y uretdiona de resinas de poliuretano, caracterizado porque el material de resina sintética se im-

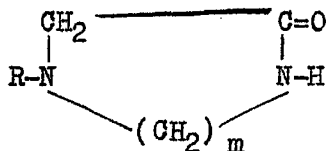


5. preña con al menos una lactama y/o compuesto de adición de lactamas y sustancias formadoras de aductos que contienen al menos un átomo de hidrógeno Zerewitinoff-activo, fundida o disuelta, manteniéndose el estado de hinchamiento durante por lo menos 5 segundos tras lo cual los agentes de linearización pueden ser parcial o totalmente eliminados por extracción o evaporación, haciéndose cristalizar, si se desea, las lactamas dentro de la matriz de poliuretano por evaporación de la sustancia formadora de aductos.
10. El proceso según la invención hace posible por primera vez que los sustratos de poliuretano celular sean sometidos a una reacción de linearización rápida y selectiva. Al mismo tiempo, el proceso hace también posible la obtención de espumas que no pueden ser producidas por espumado directo, ya que las espumas producidas a partir de compuestos hidrofílicos lineales, poliisocianatos y agua, son invariablemente reticuladas por enlaces biuret y grupos alofanato incluso en formulaciones con cantidades ligeramente inferiores a las equivalentes de isocianato.
15. Las lactamas que se utilizan en el proceso de la invención, son con preferencia compuestos de fórmulas generales:
- 20.



(m = 0 a 9)

6

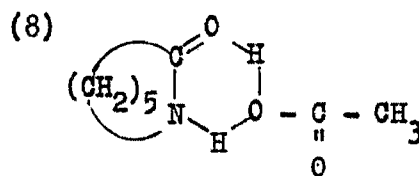
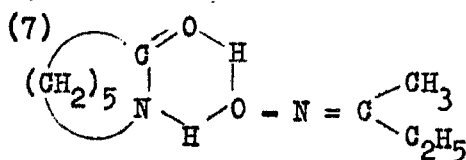
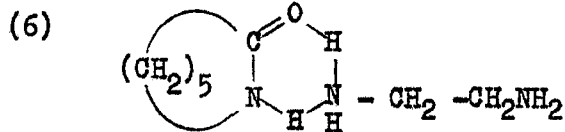
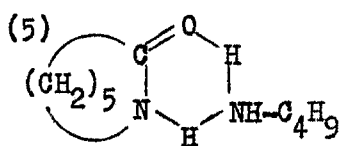
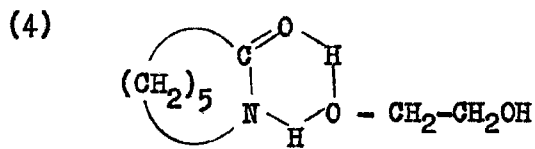
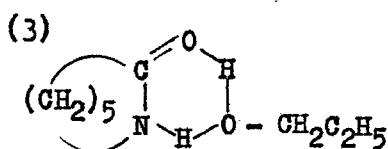
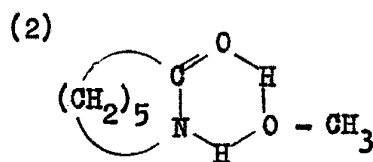
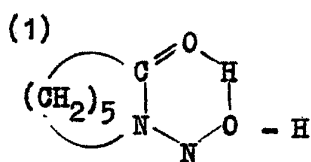




en donde R representa un radical alifático o aralifático o un radical piridina que puede estar sustituido por radicales alquilo inferior.

Los compuestos de adición preferidos de lactamas y sustancias formadoras de aductos que contienen átomos de hidrógeno Zerewitinoff-activos, empleados para la linearización del proceso según la invención, por ejemplo los compuestos de adición de las siguientes fórmulas:

5.



10.

actúan, en forma activada, sobre los enlaces biuret y alofanato por medio de los componentes que contienen grupos lactama pero particularmente por medio de los componentes que contienen grupos hidroxilo, amino, amido, ácido u oxima. Cual-

15.

quier sustrato celular reticulado que quede sin hinchar en estos compuestos, experimenta una reagrupación rápida en los enlaces lábiles. Cuando los productos de adición ϵ -caprolacta-



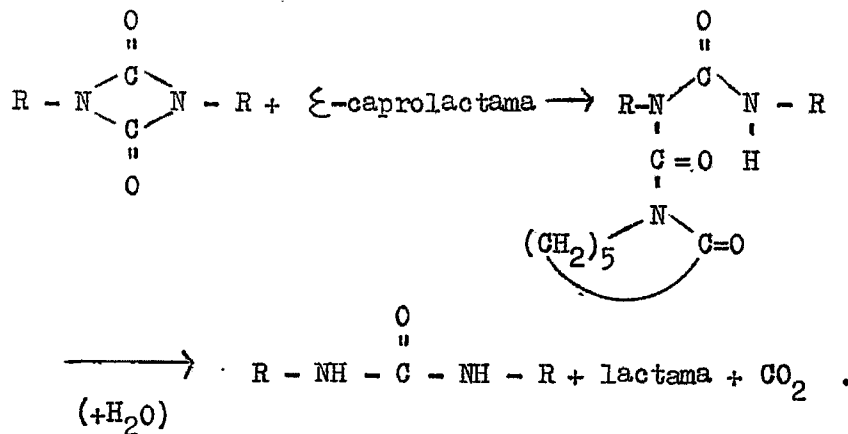
biuret y alofanato procede independientemente de la naturaleza de los poliisocianatos a partir de los cuales se ha producido la espuma (poliisocianatos alifáticos o aromáticos) e independientemente de la constitución del segmento blando de la espuma (segmentos de poliéster, poliéter, politioéter, policarbonato o poliactal). La estabilidad algo más superior de los grupos biuret y alofanato, alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos, puede ser compensada por un ligero aumento de la temperatura de linearización (por ejemplo a 60-80°C).

5.

10.

Las investigaciones analíticas han demostrado que los agentes de linearización según la invención, linearizan también los grupos uretdiona y uretonimina. En el caso de las uretdionas, esta linearización tiene lugar por vía de la etapa intermedia de biurets:

15.



20.

Entre los tipos reticulantes de cadenas de enlaces isocianato, los únicos que son resistentes a los agentes de linearización según la invención, son los enlaces isocianurato. Puesto que tales enlaces prácticamente no existen en las formulaciones usuales de espuma, la linearización completa puede conseguirse por disociación de todos los enlaces isocianato lábiles de la espuma. Los grupos uretano y urea, es



- decir los enlaces isocianato que alargan la cadena, se mantienen completamente intactos en el proceso. En las espumas producidas a partir de trioles, por ejemplo, los enlaces uretano reticulantes no son disociados naturalmente, pero se obtienen espumas que son reticuladas solamente por vía de enlaces estables. El hinchamiento de las espumas de poliuretano viene acompañado por una expansión extrema y se produce una presión de hinchamiento muy elevada, practicamente de forma espontánea, en los agentes de linearización según la invención. Los agentes de hinchamiento linearizantes son por consiguiente puestos muy rápidamente en contacto con las regiones moleculares de los sustratos celulares. Por lo tanto, es posible acelerar grandemente la reacción de linearización según la invención, mediante la adición de catalizadores adecuados, de forma tal que la reacción podrá ser completada en el espacio de unos cuantos segundos. Esto es de una importancia comercial considerable.
5. Cualquier espuma, basada en poliésteres, que se introduzca en el proceso, puede ser además modificada en las propiedades de las espumas linearizadas por disociación parcial de los segmentos éster o amidación durante la reacción de linearización. La textura, caracter hidrofílo, abertura de las células y resistencia a la compresión de las espumas pueden ser sustancialmente influenciados por este método.
10. Tanto la linearización como el estirado excesivo de las paredes de las células que, por otro lado, se causa por la presión de hinchamiento, y por otro, puede causarse por el inicio de cristalización de la lactama dentro de las células de la espuma se traduce en nuevos y fundamentales cambios en las propiedades de los sustratos celulares, que a continua-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

417587



ción y en los ejemplos se describirán con mayor detalle.

- Los agentes de linearización empleados para el proceso según la invención, que actúan como agentes de hinchamiento y también en ciertos casos como agentes de cristalización, son con preferencia compuestos de adición, líquidos, de una viscosidad notablemente baja, de la ϵ -caprolactama, cuya preparación ha sido descrita, por ejemplo, en las patentes alemanas Nos. 2.062.288, 2.117.576 y 2.062.289 y en el ejemplo 1. También se prefieren las lactamas líquidas, disueltas o fundidas, tales como butirolactama, valerolactama, ϵ -caprolactama y N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3).
- 5.
- 10.

- Los productos de adición lactámicos, antes mencionados, así como sus mezclas, son unos agentes de hinchamiento extremadamente potentes y en ciertos casos son también fácilmente cristalizables. Dichos compuestos son universalmente aplicables a cualquier espuma puesto que los mismos son capaces de hinchar tanto espumas hidrófobas como muy hidrófilas. La capacidad de cristalización y la presión de hinchamiento pueden variar dentro de amplios límites mediante una elección adecuada de los componentes hidroxílicos o de los componentes que contienen grupos amina, ácido, hidroxilamina o CH-ácido en los compuestos de adición y sus mezclas. Los siguientes productos de adición son particularmente preferidos: productos de adición de ϵ -caprolactama con 1 a 5 moles de agua, metanol, etanol, butanol o isopropanol; soluciones de estos productos de adición en lactama en exceso; fundidos de lactama que contienen pequeñas cantidades de agua; caprolactama misma; productos de adición de ϵ -caprolactama con 1 a 2 moles de metilolcaprolactama, fenol, butanonoxima, ciclohexanonoxima, bisfenol A, clorofenol, nitrofenoles, tricloroetanol, etanol-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- aminas o glicerol. Igualmente, son muy adecuadas las mezclas de lactamas con monoaminas y poliaminas que están además en equilibrio, tales como las descritas en el ejemplo 1, particularmente aquellas mezclas de la ϵ -caprolactama con 2 a 3 moles de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano.
5. Constituyen también unos agentes de linearización adecuados, las soluciones de lactamas o de los productos de adición antes mencionados en acetona, tri- y percloroetileno, cloruro de metileno, 1,3-dioxolano, metiletacetona, benceno, xileno, acetato de etilenglicol, dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonato de glicol, dimetilsulfóxido, piridina, dimetilanolina, ésteres de ácido malónico o acetoacetato de etilo.
10. El procedimiento según la invención de linearización de poliuretanos por eliminación de enlaces isocianato lábiles, puede efectuarse con o sin catalizadores. Las espumas linearizadas obtenidas poseen una resistencia a la compresión características y unas constantes de suspensión de acuerdo con la longitud del tiempo de linearización.
15. La eliminación de los enlaces isocianato lábiles procede de una forma extremadamente rápida en presencia de catalizadores. El tiempo de reacción es solo de 20 a 30 segundos incluso a temperatura ambiente y de 1 a 2 minutos con catalizadores moderadamente activos. Por lo tanto, resulta muy fácil realizar el proceso de la invención de forma continua.
20. A continuación se indican algunos de los catalizadores preferidos: alcoholatos y fenolatos de sodio, potasio, litio, zinc, magnesio y aluminio, sus hidróxidos y carbonatos, las sales de estos metales con ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico o ácido esteárico; las sales
- 25.
- 30.



potásicas y sódicas de isononilfenol y p-nitrofenol; sales sódicas y potásicas de compuestos mercapto, y complejos de compuestos tales como acetoacetato de etilo o acetilacetona con, por ejemplo, aluminio, bismuto, zinc, cobre o manganeso.

5. Resulta adecuado cualquier catalizador del grupo de las aminas terciarias que catalicen las reacciones de isocianatos, puesto que también catalizan la reacción de linealización según la invención. Se prefieren las siguientes aminas terciarias: trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazino, bis- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$ (2-(N,N-dimetilamino)-etil)-éter, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil) adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametil dietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol y silaaminas con enlaces carbono-silicio como se describe por ejemplo en la patente alemana No. 1.229.290, siendo ejemplos específicos de las mismas la 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y el 1,3-dietil-aminometil-tetrametildisiloxano.
- 10.
- 15.
- 20.

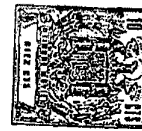
- Las aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activos son también adecuadas, por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, dimetiletanolamina y sus productos de reacción con óxidos de alquileo, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno.
- 25.

En lugar de aminas, pueden emplearse como catalizadores otras bases nitrogenadas, tales como hidróxidos de tetraalquilamonio y también hexahidrotiazinas.

30. Las reacciones según la invención son también cata-



- lizadas por compuestos orgánicos del estaño, por ejemplo acilatos estannosos, tales como octoato estannoso, hexoato etil-estannoso, valerato estannoso, acetato estannoso y laurato estannoso o sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos,
5. por ejemplo acetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño.
- Igualmente, se puede añadir cloruro de zinc, cloruro cálcico, cloruro de magnesio, cloruro estannoso y yoduro de litio a los productos de adición de ϵ -caprolactama-metanol
10. y ζ -caprolactama-agua que son los agentes de linearización preferidos.
- Las espumas de poliuretano obtenidas a partir de cualquier método de preparación, pueden someterse al proceso según la invención de eliminación selectiva de enlaces alofanato, uretdiona, uretonimina y biuret. Se prefieren las
15. espumas de células abiertas, blandas hasta semiduras, tales como las descritas en la patente alemana No. 2.031.160.
- El proceso según la invención es muy simple de realizar. La espuma se impregna, por ejemplo comprimiéndola
20. en fundidos o soluciones de lactama, aductos de lactama o sus mezclas. Si se desea, el agente linearizante en exceso puede ser eliminado por exprimido. El tiempo de reacción depende principalmente de la cantidad de catalizador empleado y disminuye a medida que aumenta la temperatura empleada. Pa-
25. ra obtener una estructura celular máximamente abierta, con frecuencia es ventajoso evaporar el componente hidroxílico (por ejemplo agua o alcohol) del aducto de lactama, mediante suave calentamiento a unos 35°C. Con ello se hace que la lactama cristalice dentro de la matriz y los cristales resultantes enfurten fuertemente y perforan las membranas celulares.
- 30.



Después de separar la lactama por lavado con agua, se obtienen nuevas espumas extremadamente blandas, con células muy abiertas, que tienen una textura aterciopelada y un carácter similar al cuero. En esta variación del proceso, pueden obtenerse los efectos óptimos cargando la matriz con la máxima cantidad de aducto de lactama, por ejemplo 300 a 500 % en peso, sin exprimir el sobrante.

El proceso de impregnación puede realizarse también continuamente. En este caso, la espuma se comprime en los productos de adición de lactama, o sus mezclas, por medio de rodillos y si se desea puede escurrirse de la solución la cantidad en exceso de solución impregnante. En presencia de catalizadores, la linearización se completa en la mayor parte de los casos en el espacio de 30 a 120 segundos. A continuación, la espuma se comprime de nuevo con rodillos en un baño de agua y se lava la lactama residual.

El proceso según la invención y el procesado de los productos linearizados son particularmente simples debido a que los agentes de linearización y sus mezclas son todos miscibles en agua en cualquier proporción, de modo que los agentes linearizantes pueden disolverse fácilmente de la matriz.

El proceso según la invención es técnicamente también muy fácil de llevar a cabo de forma continua, en especial si se opera sin presión, debido a que las matrices de espuma particularmente preferidas, que son matrices elásticas con densidades de 15 a 40 kg/cm³, tienen un volumen celular disponible extremadamente grande. Este volumen celular es capaz de ligar los aductos líquidos de lactamas en cantidades de hasta un 800 % del peso de la matriz de forma tal que los



- agentes de linearización absorbidos se distribuyen homogéneamente. Las bandas sinfín de poliuretano son impregnadas por medio de procesos de compresión y descompresión en zonas de carga equipadas con un aparato de rodillos adecuado que presiona la banda y libera la presión en el baño de impregnación.
5. Una ulterior operación de prensado que puede ser efectuada, por ejemplo, mecánicamente, por medio de rodillos, permite el ajuste del agente de linearización a prácticamente cualquier concentración en la matriz.
10. De acuerdo con otra variante del proceso, la impregnación (y linearización) por ejemplo de residuos de poliuretano o de escamas de espuma, se efectúa con un conformado simultáneo y aglomeración a presión normal o elevada, en particular en presencia de dispersiones acuosas de ionómeros de poliuretano. Los artículos de moldeo del tipo napa y los paneles, pueden producirse de forma continua mediante este método.
15. El proceso según la invención para la linearización de espumas, hace posible los siguientes campos especiales de aplicación:
20. Cuando se aplica a espumas obtenidas a partir de compuestos dihidroxi, bifuncionales, de elevado peso molecular, y diisocianatos o biuret-triisocianatos y/o alofanato-triisocianatos, el proceso según la invención hace posible
25. también la producción de espumas termoplásticamente deformables y la conversión de espumas reticuladas en polvos termoplásticamente elaborables.
30. La cristalización de Σ -caprolactama en la matriz de poliuretano no solo causa el hinchamiento en el primer caso sino que produce también tensiones extremadamente elevadas,



lo que se traduce en un estiramiento mecánico y en una perforación de las paredes de células cerradas. Puede obtenerse entonces una estructura celular abierta al máximo disolviendo la ϵ -caprolactama. La cantidad de agente de hinchamiento

5. empleado puede ser de varias veces el peso del sustrato celular, especialmente en el caso de aductos de ϵ -caprolactama, que son los agentes de hinchamiento preferidos. La cristalización se traduce en una red de ϵ -caprolactama cristalizada

10. dispuesta en la matriz en una forma completamente libre de polvo. Esta ϵ -caprolactama puede constituir hasta el 95 % del peso total. El estirado excesivo se elimina una vez que se ha disuelto la ϵ -caprolactama. Se obtienen espumas muy blandas con un carácter textil y un tacto aterciopelado.

La presión de hinchamiento resultante de la solvatación con los agentes de linearización según la invención, se

15. concentra particularmente en los puntos nodales de las paredes celulares y puede incrementarse en un grado tal, por un ligero aumento en la temperatura, que las paredes celulares se rompen parcialmente cuando se someten a una presión adicional, por ejemplo cuando se lamina la banda de poliuretano

20. hinchada. Cuando la ϵ -caprolactama se disuelve a continuación, tiene lugar una potente compresión irreversible de la matriz en un grado preseleccionado, lo que se traduce en espumas blandas completamente nuevas que tienen un carácter

25. esponjoso o sustratos fibrosos, celulares, potentemente compactados, con un carácter de tipo cuero. Esta variación del proceso hace posible controlar la densidad y reducir el tamaño de poros de la espuma.

Los productos de adición de ϵ -caprolactama son

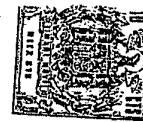
30. también excelentes disolventes para la mayor parte de las sa-

417587

- 15 -



- les cuprosas, cúpricas y de manganeso así como para diversos complejos de diaminas y poliaminas con cobre cuproso. Estos compuestos de cobre y manganeso son llevados a las regiones moleculares de la matriz de poliuretano durante el hinchamiento extremadamente rápido y son distribuidos uniformemente por la misma. Después de la separación de la caprolactama por lavado, las sales cuprosas y manganosas y sus complejos, en particular, permanecen allí de un modo uniformemente distribuido en la matriz e imparten a la resina de espuma una resistencia incrementada al amarilleamiento bajo la influencia de la luz y a la decoloración bajo la influencia de calor, mediante un proceso de estabilización de acuerdo con la patente alemana No. 2.129.198.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los productos de adición de ϵ -caprolactama son también excelentes disolventes para los diversos antioxidantes fenólicos que se utilizan frecuentemente como resistores del envejecimiento. Su distribución uniforme en la matriz lineari- zada de poliuretano puede efectuarse del mismo modo descrito anteriormente para las sales metálicas (véase también los ejemplos 5 y 6).
- Los productos de adición de ϵ -caprolactama son buenos disolventes para los compuestos epoxi de bajo peso mo- lecular y también para las resinas epoxi de elevado peso mo- lecular, ésteres de ácido pirocarbónico, ésteres de ácido ortocarbónico, etc. Los aductos líquidos de lactamas que son unos agentes de hinchamiento poderosos y, en ciertos casos, extremadamente poderosos, llevan estos aditivos a las regio- nes moleculares de la espuma y con ello permiten que tengan lugar las reacciones de alquilación entre los compuestos an- tes mencionados y los grupos terminales amino sensibles a la



luz de las espumas que son susceptibles de oxidación, con el resultado de una disminución sustancial de decoloración en presencia de luz.

5. Las espumas de poliuretano que han sido linearizadas o parcialmente linearizadas por el proceso según la invención, son capaces de un grado de hinchamiento excepcionalmente alto en varios disolventes y agentes de hinchamiento o reactantes líquidos después de la reducción de su grado de reticulación. Por consiguiente, constituyen unos sustratos celulares óptimos para los procesos según las patentes alemanas Nos. 1.911.644, 1.911.643, 1.911.645 y 1.911.180 y, debido a una pluralidad de reacciones de un solo componente y de múltiples componentes en las interfases de estas resinas espumadas que han sido modificadas por linearización, los sólidos son espacialmente orientados y ordenados en forma celular, estando acompañados estos cambios por un crecimiento tridimensional significativo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

20. Preparación de los agentes de linearización según la invención (de forma análoga a las patentes alemanas No. 2.062.288 y No. 2.062.289).

25. Se mezclaron 113 partes en peso (1 mol) de ϵ -caprolactama cristalizada, p.f. 70°C, en cada caso con los siguientes componentes a 50 - 70°C:

- | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------------------|
| 30. a) | 18 partes en peso de agua | (1 mol) |
| | b) | 23,4 partes en peso de agua (1,3 mol) |
| | c) | 36 partes en peso de agua (2 mol) |
| | d) | 54 partes en peso de agua (3 mol) |
| | e) | 90 partes en peso de agua (5 mol) |



- | | | | |
|-----|----|---|--------------------|
| | f) | 32 partes en peso de metanol | (1 mol) |
| | g) | 62 partes en peso de etilenglicol | (1 mol) |
| | h) | 122 partes en peso de etilenglicol | (2 mol) |
| | i) | 90 partes en peso de butano-1,4-diol | (1 mol) |
| 5. | j) | 180 partes en peso de butano-1,4-diol | (2 mol) |
| | k) | 106 partes en peso de tioglicol | (1 mol) |
| | l) | 340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano | (2 mol) |
| | m) | 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano | (1 mol) |
| 10. | n) | 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano y | |
| | | 116 partes en peso de hexametildiamina | (1 mol +
1 mol) |
| | o) | 136 partes en peso de m-xililendiamina | (1 mol) |
| | p) | 198 partes en peso de 4,4'-diaminociclohexano | |
| | q) | 74 partes en peso de terc.butanol y | |
| 15. | | 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano | (1 mol +
1 mol) |
| | r) | 148 partes en peso de terc.butanol y | |
| | | 340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano | (2 mol +
2 mol) |
| | s) | 60 partes en peso de isopropanol y | |
| | | 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano | (1 mol +
1 mol) |
| 20. | t) | 74 partes en peso de n-butanol y | |
| | | 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano | (1 mol +
1 mol) |
| | u) | 74 partes en peso de terc.butanol y | |
| | | 50 partes en peso de hidrato de hidrazina | (1 mol +
1 mol) |
| | v) | 74 partes en peso de terc.butanol y | |



- 50 partes en peso de hidrato de hidrazina y
- 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (1 mol + 1 mol + 1 mol)
- w) 90 partes en peso de butano-1,4-diol y
- 340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (1 mol + 2 mol)
5. x) 119 partes en peso de N-metil-dietanolamina,
50 partes en peso de hidrato de hidrazina y
340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (1 mol + 2 mol + 2 mol)
- y) 32 partes en peso de metanol y
94 partes en peso de fenol (1 mol + 1 mol)
10. z) 32 partes en peso de agua,
60 partes en peso de urea y
94 partes en peso de fenol (1 mol + 1 mol + 1 mol).

En todos los casos a) hasta z) se obtienen líquidos de baja viscosidad que son muy fácilmente miscibles con varios compuestos polihidroxílicos, disolventes orgánicos, anti-oxidantes, aditivos, catalizadores, etc.

Si la ϵ -caprolactama de las mezclas mencionadas en los apartados a) hasta o) que están en equilibrio de asociación, se reemplaza, en cada caso, por 1 mol de butirolactama, valerolactama o azalactamas tales como 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-etil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) ó 1-n-propil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) y los compuestos que contienen átomos de hidrógeno Zerewitinoff-activos son reemplazados por oximas tales como ciclohexanonoxima, butanon-



oxima, ácido acético, ácido propiónico o compuestos CH-acídicos tales como acetato acetoacético, éster malónico, acetyl-acetona, etc., entonces las mezclas obtenidas son de nuevo mezclas de baja viscosidad que tienen una acción de hinchamiento y linearización muy potente.

5.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra que el hinchamiento vigoroso y casi espontáneo de las resinas de espuma de poliuretano, que tiene lugar en el compuesto de adición, altamente fluido, de 1 mol de ϵ -caprolactama y 1,2 moles de metanol, viene acompañado de la eliminación de todos los grupos biuret y alofanato, mientras se preservan los enlaces que alargan la cadena de los segmentos (grupos uretano y urea). Los datos analíticos ofrecidos indican también el orden de pesos moleculares que puede ser obtenido en la preparación de las espumas de poliuretano.

10.

15.

La espuma de poliéter-poliuretano de células abiertas, empleada en este ejemplo, fué preparada del modo descrito más abajo a partir de un α, ω -dihidroxi-propilenglicol-poliéter lineal:

20.

Se mezclaron conjuntamente 100 partes en peso de un poliéter lineal con un índice OH de 49, preparado a partir de óxido de propileno con 1,2-propilenglicol como iniciador, 2,7 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un poliéter-polisiloxano, 0,4 partes en peso de trietilendiamina y 0,4 partes en peso de una sal estannosa de ácido 2-etilcaprónico. A esta mezcla se añadieron 36,3 partes en peso de toliendisocianato (80 % del isómero 2,4 y 20 % del isómero 2,6) y se mezcló fuertemente con un agitador a elevada velocidad.

25.

30.

La formación de espuma se estableció después de un tiempo de



- iniciación de 10 segundos y se obtuvo una espuma de poliuretano, reticulada, elástica, blanda, blanca, que tenía una estructura de poros abiertos y un peso unitario de 38 kg/m^3 y que teóricamente estaba reticulada con un exceso de 0,02 equivalentes NCO (relación NCO, 102). El producto fué calentado durante 2 horas a 100°C .
5. Un bloque de esta espuma que medía $30 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ (2.250 cm^3 , aproximadamente 83,3 partes en peso) se impregnó con unas 800 partes en peso del compuesto de adición de ϵ -caprolactama-metanol de baja viscosidad antes mencionado, a 30°C , hasta la saturación. El bloque se expandió espontáneamente. La presión de hinchamiento producida fué tan fuerte que cuando la espuma alcanzó las dimensiones de $47 \text{ cm} \times 23 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$, perdió su estabilidad dimensional y se partió totalmente.
10. Se agitó en un vaso de precipitados de cristal a 30°C , durante $\frac{1}{2}$ hora, produciéndose una masa de tipo gel que había experimentado un elevado grado de hinchamiento. En esta masa se agitaron 3.000 partes en peso de agua, obteniéndose una lámina de tipo caucho. Esta lámina fué partida en gránulos y liberada de la ϵ -caprolactama adherida a la misma por extracción
15. cuatro veces con 300 partes en peso de agua.
20. Se disolvieron en dimetilformamida, a temperatura ambiente, 80 partes en peso del producto seco de tipo caucho que era termoplástico a 150°C . La linearización cuantitativa del poliuretano reticulado se había efectuado por lo tanto.
25. Solamente se pudieron centrifugar de la solución opalescente en dimetilformamida, 0,5 partes en peso, es decir 0,6 %, de sólidos insolubles. El poliuretano de tipo caucho era incluso soluble en mezclas 1:1 de metiletilcetona y dimetilformamida
30. hasta una concentración del 30 %. Cuando esta solución se pin-



tó sobre soportes de cristal, madera o metales, se obtuvo una película de tipo caucho, elástica, firmemente adherida, que consistía en poliuretanos sin reticular de elevado peso molecular, después de la evaporación del disolvente.

5. En una solución al 0,5 %, el poliuretano linearizado de elevado peso molecular tenía una viscosidad interna de 0,72, que correspondía a un peso molecular promedio de 28.000.

EJEMPLO 3

10. La estabilidad dimensional de la resina de espuma de poliuretano linearizada de acuerdo con la invención es preservada cuando, por ejemplo, una espuma de poliuretano, obtenida a partir de un poliol trifuncional, se somete a linearización, la espuma restante se reticula por vía de los grupos uretano estables mientras que se eliminan los enlaces inestables. La
15. espuma reticulada se preparó del siguiente modo:

20. Se mezclaron conjuntamente 100 partes en peso de un poliéter con un índice OH de 49, preparado a partir de óxido de propileno y óxido de etileno, empleando una mezcla 1:1 de trimetilolpropano y 1,2-propilenglicol como iniciador, 2,7 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un poliéter-poli-siloxano, 0,2 partes en peso de trietilengiamina y 0,2 partes en peso de sal estannosa del ácido 2-etilcaprónico. A esta mezcla se añadieron 36,3 partes en peso de toliendiisocianato (80 % de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6) y se mezcló vigorosamente con un agitador de alta velocidad. La formación de
25. espuma se estableció después de un tiempo de iniciación de 10 segundos y se obtuvo una espuma de poliuretano blanda-elástica, blanda, que tenía una estructura de células abiertas y un peso unitario de 38 kg/m^3 y una resistencia a la compresión
30. (DIN 35.577) de 56 p/cm^2 a una compresión del 40 %.



5. Un bloque de esta espuma que medía 30 cm x 15 cm x 5 cm (83,3 partes en peso) se impregnó y saturó con 450 partes en peso de un agente de linearización (1 mol de ϵ -caprolactama y 1,2 moles de metanol) como se describe en el ejemplo 1, mediante compresión del mismo en un aparato de rodillos, liberación del aire, de nuevo impregnación del mismo y compresión. La espuma se hinchó espontáneamente pero conservó su forma geométrica. Los cambios dimensionales resultantes del proceso de hinchamiento fueron sorprendentemente grandes y tuvieron lugar casi de forma espontánea y simétrica.

10. Dimensiones originales de la matriz: 30 x 15 x 5 cm = 2.250 cm³. Después del hinchamiento: 47 x 23,5 x 8 cm = 8.833 cm³.

15. Por lo tanto, el incremento en volúmen fué

$$\Delta V = 6583 \text{ cm}^3$$

es decir, basado en el volúmen original de la matriz, el incremento en volúmen fué del 300 % aproximadamente. La matriz absorbió unas 352 partes en peso del aducto de ϵ -caprolactama. El metanol fué evaporado del producto de adición mediante estancia de la espuma en una corriente de aire a 25°C, cristalizando la ϵ -caprolactama en forma de cristales afieltrados, en forma de agujas, puntiagudos, en las regiones moleculares de la matriz y sobre la superficie de la membrana celular, así como en las cavidades celulares de la matriz. Se obtuvo una espuma semidura que contenía aproximadamente 73,5 % en peso de ϵ -caprolactama cristalizada. Las paredes de las células se reventaron bajo la presión de cristalización y se presentó la máxima abertura y expansión de las células. Los cristales fijaron irreversiblemente los cambios dimensionales

20.

25.

30.



- positivos que tuvieron lugar al inicio de hinchamiento. La ϵ -caprolactama cristalizada en la matriz era, sorprendente-mente, un sólido totalmente y estaba libre de polvo, es decir estaba aglutinada como una sustancia de elevado peso molecu-
lar homogeneamente distribuida. Esta espuma fué almacenada a
temperatura ambiente durante 10 días, en cuyo tiempo retuvo
su forma geométrica. La ϵ -caprolactama dispuesta en forma ce-
lular fué entonces extractada por remojo de la espuma en agua,
compresión de la misma y de nuevo remojo. Después de secar en
un armario secador bajo vacío, a 50°C, se obtuvo una espuma
linearizada que había experimentado un incremento total en
volúmen, basado en el volúmen de la matriz original, de 25 %
aproximadamente. La espuma era muy blanda, tenía un tacto
aterciopelado y una estructura celular completamente abierta.
Mientras que la resistencia a la compresión de la espuma ori-
ginal era de 46 p/cm² para una compresión del 40 %, de acuerdo
con DIN 53 577, la resistencia a la compresión, después de
la linearización, descendió a 22 p/cm². Después de impregnar
con agua, la espuma linearizada retuvo grandes cantidades de
agua en las cavidades de sus poros y cuando se comprimió tenía
el tacto del cuero que se había hinchado en agua.
- Aunque después del hinchamiento el bloque de espuma
había incrementado en volúmen desde 2.250 a 8.883 cm³ (dimen-
siones, aproximadamente, 56,6 % en longitud, 56,6 % en ancho
y 60 % en altura) por la presión de hinchamiento y ulterior
cristalización, y la matriz fué estirada severamente y fijada
en su estado estirado por la cristalización de ϵ -caprolactama,
se retuvo la forma geométrica del bloque de la matriz después
de haberse eliminado el estirado por separación de la ϵ -capro-
lactama disolviéndola en agua. Por lo tanto, la expansión de



la espuma linearizada estuvo siempre acompañada de un cambio sustancialmente simétrico de los bordes y vértices.

EJEMPLO 4

5. El procedimiento fué idéntico al descrito en el ejemplo 3 y como matriz se empleó la misma espuma pero el agente de linearización líquido empleado era un producto de adición de 1 mol de ϵ -caprolactama, 0,6 moles de metanol y 0,5 moles de fenol. El volumen de la matriz incrementó casi espontáneamente en un 326 % aproximadamente, del mismo modo descrito en
10. el ejemplo 3. El metanol se dejó evaporar a temperatura ambiente y entonces se cristalizaron a -10°C la ϵ -caprolactama y el fenol de la matriz, tras lo cual se eliminaron por lavado en metanol y a continuación en agua. Se obtuvo una espuma linearizada de células extremadamente abiertas que, comparada
15. con la matriz original, había incrementado en volumen en un 15 % aproximadamente. Igualmente, tenía una resistencia a la compresión de 18 p/cm^2 para una compresión del 40 % y un tacto blando similar a un textil.

20. Si en este ejemplo el agente de linearización se reemplaza por una mezcla de 1 mol de ϵ -caprolactama, 0,5 moles de etilenglicol, 0,5 moles de m-xililendiamina y 2 moles de dimetilformamida, tanto la longitud, como el ancho como la altura de la matriz incrementaron en un 58 % aproximadamente como resultado del hinchamiento. Después de separar la lactama
25. por lavado a partir de su matriz muy altamente hinchada, las espumas linearizadas obtenidas tenían una estructura celular extremadamente abierta y una gran blandura, como no pudo obtenerse por espumado directo empleando dióxido de carbono como agente expansionante.



EJEMPLO 5

417587

5. El procedimiento fué exactamente igual al descrito en el ejemplo 3 y se empleo como matriz la misma espuma pero el agente de linearización usado consistía en 600 partes en peso de una solución de ϵ -caprolactama que contenía 15 partes en peso de agua, y se calentó a 62°C. La cristalización de la lactama se inició inmediatamente tras el enfriamiento de la matriz totalmente cargada, y se estableció el incremento en volumen de la matriz en un 183 % aproximadamente (incremento en longitud, ancho y altura, de un 40,4 %, respectivamente).

10. La ϵ -caprolactama cristalizada fué lavada con agua después de 4 horas y se obtuvo una espuma linearizada extremadamente blanda, que era adecuada para la laminación de textiles.

15. Si en este ejemplo el bloque de espuma se reemplaza por una hoja de espuma la cual se trata a continuación bajo las mismas condiciones de hinchamiento, sin esperar a la cristalización de la ϵ -caprolactama, por linearización a 75°C ligeramente por encima del punto de fusión de la ϵ -caprolactama, entonces el producto obtenido, después de lavar la hoja

20. y separar la lactama disolviéndola con agua, era una hoja extremadamente blanda particularmente adecuada para la laminación de textiles y para utilizarse como forros de lana.

EJEMPLO 6

25. Este ejemplo ilustra los cambios interesantes en las propiedades, que se obtienen por linearización de una espuma hidrófila.

Se obtienen productos muy blandos con resistencias a la compresión extremadamente reducidas.

La espuma hidrófila se preparó del siguiente modo:

30. Se mezclaron conjuntamente 100 partes en peso de un



- poliéter que había sido iniciado con glicerol y que contenía 60 % de unidades óxido de etileno y 40 % de unidades óxido de propileno (índice hidroxilo 26), 3 partes en peso de agua, 0,8 partes en peso de un poliéter-polisiloxano, 0,15 partes en peso de trietilendiamina y 0,35 partes en peso de la sal estannosa del ácido 2-etilcaprónico. A esta mezcla se añadieron 35,7 partes en peso de tolilendiisocianato (65 % del isómero 2,4 y 35 % del isómero 2,6) y se mezcló vigorosamente con un agitador de elevada velocidad. La formación de espuma se estableció después de un tiempo de iniciación de 8 segundos y se obtuvo una espuma de poliuretano de células abiertas, blanda-elástica, blanca, que tenía un peso unitario de 36 kg/m^3 y una resistencia a la compresión (DIN 53577), a una compresión del 40 %, de 44 p/cm^2 . La espuma era hidrófila y cuando se mojó incrementó su volumen en un 150 % por hinchamiento.

Los agentes de linearización empleados era un producto de adición de baja viscosidad de ϵ -caprolactama y agua, que había sido preparado disolviendo simplemente un mol de ϵ -caprolactama con 1,5 moles de agua, a $35-40^\circ\text{C}$.

20. Cuando un bloque de espuma, que medía $5 \text{ cm} \times 9,8 \text{ cm} \times 15,1 \text{ cm} = 745 \text{ cm}^3$ (26 partes en peso) se impregnó en el agente de linearización antes descrito, dicho bloque se hinchó a las dimensiones de $7 \text{ cm} \times 13,8 \text{ cm} \times 21,4 \text{ cm} = 2080 \text{ cm}^3$. El incremento en ancho y altura fueron, por lo tanto, del 41 % aproximadamente y el incremento en longitud del 48 % aproximadamente. El agua se dejó evaporar a unos 25°C en el curso de 2 días, cristalizando la ϵ -caprolactama en forma celular en la matriz siendo fijado irreversiblemente el incremento en dimensiones. La espuma semidura fué entonces comprimida con un rodillo, remojada en agua y purificada de la ϵ -caprolac-

417587²⁷ -



tama adherida a la misma por absorción repetida y escurrido del agua. Después de secar, la espuma consistía en un bloque muy blando que medía 5,4 cm x 10,9 cm x 16,6 cm (29 partes en peso). Su densidad era de aproximadamente 30,7 cm cúbicos mientras que la densidad de la matriz original era de 36 kg/m³.

5. Esta espuma muy blanda que tenía una estructura celular abierta al máximo, había incrementado en altura como resultado de la linearización en un 10 % en peso aproximadamente, basado en el peso de la matriz original, debiéndose parcialmente este incremento de peso a la incorporación de ϵ -caprolactama en el

10. curso de la linearización de los enlaces alofanato y biuret y parcialmente a la asociación de la lactama en el sustrato de alto peso molecular. El incremento total en volumen de la nueva espuma fué de un 31,4 % en volumen aproximadamente en

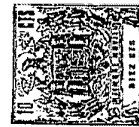
15. comparación con la matriz original, estando acompañada la expansión por un desplazamiento completamente simétrico de los bordes y vértices del bloque. La resistencia a la compresión de esta espuma linearizada era extremadamente reducida. Mientras que la matriz tenía una resistencia a la compresión de

20. 44 p/cm² para una compresión del 40 %, según DIN 53 577, la espuma linearizada tenía una resistencia a la compresión de solo 10 p/cm² y se distinguía por un tacto excepcionalmente agradable.

Si el procedimiento se efectúa de nuevo como antes

25. se ha descrito y un antioxidante fenólico, cuyos grupos hidroxilo son capaces también de formar aductos con la lactama, se disuelve en el agente de linearización en concentraciones de un 3 % en peso, basado en el peso de la matriz, entonces las espumas obtenidas después de la linearización son de nuevo

30. espumas de células abiertas extremadamente blandas que poseen



- resistencias a la compresión grandemente reducidas. Su solidez a la luz fué incrementada enormemente en comparación con la solidez de la matriz original. Mientras que la matriz experimentó un severo amarilleamiento después de solo una semana a la luz del día y en presencia de trazas de gases residuales industriales, tales como halógeno, ácidos clorhídricos y dióxido de azufre, la espuma linearizada era todavía clara de color después de 2 meses. En el proceso de hinchamiento que acompaña a la linearización, los antioxidantes fenólicos solamente se fijaron en las regiones moleculares de la matriz mediante fuerzas intermoleculares y, por lo tanto, fueron más eficaces que lo que podrían haber sido en el caso de un espumado directo, que podría haberse traducido en la incorporación química de los grupos OH fenólicos en el polímero. Se consiguió en este ejemplo una resistencia incrementada a la decoloración o por oxidación, particularmente por las adiciones de 2 a 3 % de 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc.butil-fenil)-butano; 2,6-di-terc.butil-p-cresol; 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc.butil-fenol); 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-terc.-butil-fenol); 4,4'-butilideno-bis-(3-metil-6-terc.butil-fenol) y 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona.

- Si 0,025 partes en peso de acetato de cobre o acetato manganeso, o los amoniatos de acetato de cobre y 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, se disuelven en el agente de linearización de este ejemplo, se encontró, sorprendentemente, que las resistencias al amarilleamiento conseguidas eran aproximadamente iguales a las obtenidas con los antioxidantes fenólicos.

EJEMPLO 7

- Este ejemplo ilustra que la eliminación selectiva



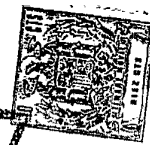
de grupos biuret y alofanato de las espumas, bajo condiciones suaves de operación, puede acelerarse grandemente por la adición de catalizadores, con lo cual el proceso puede ser técnicamente simplificado.

5. La matriz empleada fué la espuma de poliéter descrita en el ejemplo 3, la cual no era muy hidrófila.

Bloques de esta espuma, que medían 30 cm x 15 cm x 5 cm = 2.250 cm³ (83,3 partes en peso) y que tenían una resistencia a la compresión de 56 p/cm² para una compresión del

10. 40 %, se impregnaron con el producto de adición de 1 mol de Σ -caprolactama y 1,2 moles de metanol (aproximadamente 75 % en peso de caprolactama en 100 partes en peso del agente de hinchamiento) conteniendo además, en cada caso, el producto de adición de Σ -caprolactama, uno de los siguientes catalizadores y estabilizadores:

- 15.
- a) 0,6 partes en peso de hidróxido sódico y 8,3 partes en peso de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol,
 - b) 0,3 partes en peso de hidróxido potásico y 5,3 partes en peso de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc.butil-fenol),
- 20.
- c) 0,8 partes en peso de formato potásico y 0,03 partes en peso de acetato cúprico,
 - d) 3 partes en peso de endoetilenpiperazina,
 - e) 14 partes en peso de dimetilbencilamina,
 - f) 10 partes en peso de trimetilhexahidrotiazina,
- 25.
- g) 12 partes en peso de N-metildietanolamina,
 - h) 6 partes en peso de 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol,
 - i) 6 partes en peso de ácido clorhídrico anhidro,
 - j) 6 partes en peso de ácido fórmico,
- 30.
- k) 10 partes en peso del producto de adición de 1 mol de trietilamina y 3 moles de ácido fórmico.



Se presentaron espontaneamente incrementos en volúmen de 6.590 cm³ aproximadamente tras la impregnación a 35°C, en todos los casos a) hasta k). Después de un total de 3 minutos, las espumas impregnadas fueron liberadas de ϵ -caprolactama por tratamiento con agua y comprimidas entre rodillos. A pesar del tiempo de reacción corto, se obtuvieron espumas linearizadas con una estructura celular muy abierta, resistencias a la compresión muy reducidas y con los siguientes porcentajes de incremento en volúmen:

10. Tabla 1

	Resistencia a la compresión (DIN 53 577) p/cm ² determinada para una compresión del 40 %	% de incremento en volúmen
matriz	56	0
a	25	15
b	23	17
15. c	28	11
d	29	9
e	30	8
f	31	8
g	32	8
20. h	29	10
i	35	6
j	34	7
k	36	6

25. Las espumas linearizadas a hasta c tenían una resistencia al amarilleamiento por la luz o por trazas de haló-



417587

5. geno y dióxido de azufre, grandemente incrementada. Cuando escamas de espuma, que tenían una sección transversal de 0,8 cm, fueron linearizadas bajo las mismas condiciones, se obtuvieron escamas muy blandas que pudieron ser aglomeradas con látices acuosos de poliuretano para producir artículos de moldeo de poliuretano blandos y elásticos.

EJEMPLO 8

10. Este ejemplo ilustra que en el proceso de linealización según la invención, pueden obtenerse inmediatamente espumas compactadas lanosas, con un carácter similar al cuero, por la aplicación de una presión externa que contrarreste la presión de hinchamiento. El procedimiento fué en este caso el descrito bajo los apartados a hasta c en el ejemplo 7, pero inmediatamente después de la impregnación, el producto fué compactado entre dos rodillos calentados a 70°C. La espuma fué compactada con ello irreversiblemente y cuando se lavó con agua, se obtuvieron espumas de células abiertas similares a la napa con un carácter similar al cuero, que habían sido compactadas en altura en un 70 % aproximadamente. Las espumas reticuladas obtenidas a partir de politioéteres, poliacetales, policarbonatos de hexanodiol y poliéteres de tetrahidrofurano, y las espumas obtenidas a partir de diversos poliésteres, se comportaron de un modo completamente análogo, tal y como se ilustra en el siguiente ejemplo.

25. EJEMPLO 9

La linearización según la invención puede ser realizada dentro de un tiempo muy corto particularmente en el caso de espumas de poliéster, parcialmente con ligera degradación de los segmentos de poliéster.

30. Se utilizó una hoja de espuma de poliéster que ha-



hía sido producida a partir de una espuma de la siguiente formulación:

5. Se mezclaron conjuntamente 100 partes en peso de un poliéster ramificado de dietilenglicol, trimetilolpropano y ácido adípico con un índice OH de 62, 3 partes en peso de un acelerador (éster de N-dietiletanolamina de ácido adípico) y 3,6 partes en peso de agua. A esta mezcla se añadieron 42,5 partes en peso de una mezcla isomérica de 80 % de tolileno-2,4-diisocianato y 20 % de tolileno-2,6-diisocianato y se agitó con 10. un agitador de alta velocidad. La espuma resultante tenía un peso unitario de unos 43 kg/m³.

15. El agente de linearización empleado era el aducto de ϵ -caprolactama y metanol empleado en el ejemplo 7, conteniendo 0,5 % en peso, basado en la matriz, de una solución normal de NaOH como catalizador.

20. Incluso en el caso de que la hoja se impregnara durante solo 30 segundos y se lavara entonces repetidamente después de haber sido compactada a temperatura ambiente, se obtuvieron espumas muy blandas con un carácter textil que habían sido compactadas, por ejemplo, en un 80 % aproximadamente de la altura.

25. Si en este ejemplo, el aducto de lactama empleado para la linearización se reemplaza por los correspondientes productos de adición, de baja viscosidad, de 1 mol de butirolactama o valerolactama, 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-etil-hexahidro-1,4-diazepinon-(3) ó 1-N-propil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3) y 3 moles de metanol y por lo demás el procedimiento se lleva a cabo del mismo indicado en este 30. ejemplo, se obtienen de nuevo espumas extremadamente blandas que han sido compactadas hasta en un 80 % de la altura.



Si a los agentes de linearización de este ejemplo se añaden: a) 4 % en peso del bis-epóxido de 1 mol de hexametilendiisocianato y 2 moles de alcohol glicidílico, ó b) 6 % en peso del producto de adición de 1 mol de hexametilendiisocianato y 2 moles de bisulfito sódico (basado en cada caso en el peso de la matriz), se obtienen entonces hojas comprimidas muy blandas que son más resistentes al amarilleamiento por la luz y calor que la matriz original.

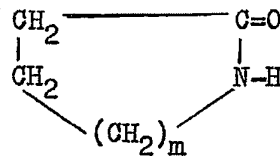
N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
- 15: corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 38 667.0 de 5 de agosto de 1.972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de
20. Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION SELECTIVA DE GRUPOS BIURET, ALOFANATO, URETONIMINA Y URETDIONA DE RESINAS DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para la eliminación selectiva de grupos biuret, alofanato, uretonimina y uretdiona de resinas de poliuretano, caracterizado porque comprende impregnar la resina sintética con al menos una lactama fundida o disuelta y/o un compuesto de adición de una lactama y un compuesto formador de aductos que contiene al menos un átomo de hidrógeno Zerewitinoff-activo, manteniéndose el estado de hincha-
- 30.



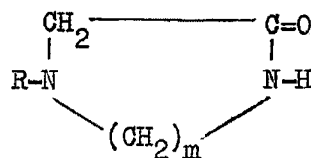
5. miento durante por lo menos 5 segundos; y a continuación separar parcial o totalmente los agentes de linearización, por extracción o evaporación; tras lo cual, si se desea, las lactamas se cristalizan dentro de la matriz de poliuretano por evaporación del compuesto formador de aductos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las lactamas empleadas tienen la siguiente fórmula general:



(m = 0 a 9)

10.



(m = 3)

en donde R representa un radical alifático o aaralifático o un radical piridina que puede estar sustituido por radicales alquilo inferior.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de linearización empleados son mezclas de lactamas, en particular ϵ -caprolactama, en equilibrio de asociación con mono- ó poliaminas, hidrazinas, urea, tiourea, butanona-oxima, ciclohexanona-oxima, ésteres del ácido malónico, acetato acetoacético, acetilacetona,

20. ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, alcoholes o agua en una relación molar de lactama a compuesto formador de

Handwritten signature or initials.



aductos comprendida entre 0,1:1 y 10:1.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las resinas sintéticas empleadas son espumas de poliuretano o residuos de espuma.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las lactamas se cristalizan dentro de la matriz por evaporación del compuesto formador de aductos.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el hinchamiento y/o recristalización de las lactamas y/o compuestos de adición de las mismas, que se utilizan para la linearización, se efectúa en presencia de 0,0005 a 4 % en peso de catalizadores tales como hidróxidos, carbonatos, alcoholatos y fenolatos, formatos de sodio, potasio o litio, 2,4,6-tri-dimetilamino-metilfenol, endoetilenpiperazina, dimetilbencilamina, N',N'',N'''-trietil-hexahidrotriazina o dietilentriamina permetilada.

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a los agentes de linearización se añade de 0,005 a 10 % en peso de antioxidantes fenólicos, cloruro cuproso, acetato cúprico o acetato manganeso, amoniatos de cobre o complejos de cobre-diamina.

20. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque a los agentes de linearización se añade de 0,005 a 10 % en peso de alcohol glicidílico, poliepóxidos de bisfenol A y epiclorhidrina, epóxidos conteniendo grupos uretano de 1 mol de hexametilendiisocianato y 2 moles de alcohol glicidílico, epóxidos conteniendo grupos biuret de 1 mol de triisocianato hexilbiuret y 3 moles de alcohol glicidílico, bis-epóxidos de 1 mol de α, ϵ -diisocianato-prepolímeros de compuestos polihidroxílicos bifuncionales que tienen

30.



5. un peso molecular promedio de 800 a 6.000 y 2 moles de alcohol glicídico y/o ésteres del ácido o-carbónico, ortoformato de trietilo y/o ésteres del ácido pirocarbónico, o aductos de bisulfito sódico de diisocianato, en particular los obtenidos a partir de 1 mol de hexametilendiisocianato y 2 moles de bisulfito sódico.

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el hinchamiento o recristalización de las lactamas en el interior de las espumas que han experimentado hinchamiento, se efectúa por aplicación de una presión externa de 1 a 300 kg/cm² que se opone a la presión de hinchamiento y cristalización.

15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la linearización se efectúa sobre escalas plásticas de espuma que poseen diámetros de 2 a 50 mm.

20. 11.- Procedimiento para la eliminación selectiva de grupos biuret, alofanato, uretonimina y uretdiona de resinas de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 AGO. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GÓMEZ ACEBO Y SODER
p. a. Firmado: Suárez Díaz

Isuís Suárez

MM