



420,200

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 14 695-Sp.

Int. Cl. C 08 G

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano hidrófilos.

=====

Solicitante:

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano hidrófilo, de células abiertas, utilizables como sustrato para flores cortadas.

5. La obtención de materiales espumados de poli-



- uretano hidrófilo ya es conocida (publicación de la solicitud de patente alemana 20.045.18). Los materiales espumados hidrófilos obtenidos según este procedimiento, si bien muestran una capacidad de recepción de agua bastante buena, su capacidad de retención de agua, según el método de ensayo descrito mas abajo, se encuentra sin embargo por debajo de un 30 %. Por esta razón y debido a su resistencia a la presión de unos 200 p/cm² comparativamente reducida, debido al reducido peso específico, los materiales espumados obtenidos según la publicación de la solicitud de patente alemana 2.004.518 resultan casi inadecuados como sustratos para flores cortadas.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de materiales espumados, de células abiertas, que debido a su excelente capacidad de recepción y retención de agua y sus resistencias mecánicas muy buenas, son excelentemente adecuados como sustratos para flores cortadas.

- El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano hidrófilos, de células abiertas, con el peso específico 15 - 40 kg/m³, a partir de poliisocianatos, compuestos polihidroxílicos, agua y/u otros agentes propulsores, emulsionantes, así como en caso dado ulteriores agentes auxiliares y aditivos, que se caracteriza porque
1. como compuestos polihidroxílicos se emplean mezclas de
 - a) 50 - 90 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos polihidroxílicos, de compuestos polihidroxílicos con el índice OH en la zona entre 300 y 1820, cuyos grupo hidroxilo se componen como mínimo en un 50 % de grupo hidroxilo primarios y/o que en su molécula muestran

**POOR
QUALITY**



grupos amino terciarios, y

5. b) 50 - 10 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos polihidroxílicos, de compuestos polihidroxílicos libres de nitrógeno de amina con el índice OH en la zona entre 30 - 250, que contienen como mínimo 20 moles-% de unidades de óxido etilénico y cuyos grupos hidroxilo representan como mínimo en un 40 % grupos hidroxilo secundarios,
10. 2. como poliisocianatos se emplean poliisocianatos que muestran grupos biuret, en caso dado en mezcla con poliisocianatos libres de grupos biuret, en una cantidad que corresponde a un 35 - 70 % de la cantidad teóricamente necesaria para la reacción de todos los átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato presentes en la mezcla de reacción, y
15. 3. como emulsionantes se emplean emulsionantes neutros y/o iónicos en proporciones de un 2 - 20 % en peso, referido a la mezcla de reacción total.

20. Los materiales espumados, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, muestran un peso específico en la zona de 14 - 40 kg/cm³, se destacan por una resistencia a la presión de 300 p/cm² como mínimo y tienen una capacidad de recepción de agua, determinada según el método descrito mas abajo, bajo un almacenamiento en agua de 10 minutos, de
25. como mínimo un 80 % en volumen, y una capacidad de retención de agua, determinada según el método descrito mas abajo, bajo un almacenamiento en agua de 24 horas, de como mínimo un 60 % en volumen. Debido a estas propiedades, los materiales espumados obtenibles según el procedimiento de la presente invención son excelentemente adecuados como sustrato para flores
- 30.



cortadas.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, también un sustrato para macizos de flores cortadas compuesto de un material espumado obtenible según este procedimiento.

5.

En los compuestos polihidroxílicos 1 a) a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata de compuestos polihidroxílicos altamente reactivos con relación a los grupos isocianato, con el índice OH en la zona entre 300 -

10.

1820. La alta reactividad de estos compuestos polihidroxílicos está dada por la circunstancia de que como mínimo un 50 % de sus grupos hidroxilo representan grupos hidroxilo primarios y/o que muestran grupos amino terciarios, que catalizan la reacción NCO/OH. En el procedimiento según la presente invención se emplean los compuestos polihidroxílicos 1 a) en cantidades de un 50 - 90 %, referido a la totalidad del componente hidroxílico.

15.

Ejemplos de compuestos polihidroxílicos 1 a) adecuados son el etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, así como especialmente los productos de adición de hasta 0,5 moles de óxido propilénico por equivalente de grupos hidroxilo con tales polioles de bajo peso molecular y/o los productos de adición de 4 - 6 moles de óxido etilénico y/o óxido propilénico con amoniaco o aminas primarias, tales como etanolamina, anilina y etilendiamina. También se pueden emplear las mezclas de estos compuestos.

20.

25.

En los compuestos polihidroxílicos 1 b) a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata especial-

30.



- mente de polihidroxipoliéteres hidrófilos, libres de nitrógeno de amina, con el índice OH en la zona entre 30 - 250, cuyos grupos hidroxilo representan como mínimo en un 40 %, preferentemente como mínimo en un 50 % grupos hidroxilo secundarios y que contienen como mínimo 20 moles-%, preferentemente 40 - 60 moles-% de unidades de óxido etilénico. Los compuestos polihidroxílicos 1 b) se emplean en el procedimiento de la presente invención en cantidades de un 10 - 50 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos polihidroxílicos a emplear.
5. Ejemplos de tales compuestos polihidroxílicos 1 b) son los productos de etoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas, tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, trimetilolpropano ó glicerina que en la posición final muestran unidades de óxido propilénico injertadas, o los productos de adición de mezclas de óxido etilénico/óxido propilénico a las moléculas de iniciación mencionadas, debiendo encontrarse la proporción molar entre óxido etilénico y óxido propilénico entre 1:3 y 1:1.
10. En el procedimiento según la presente invención se emplean preferentemente poliisocianatos que llevan grupos biuret, especialmente en mezcla con los diisocianatos en que se basan los poliisocianatos de biuret. Un poliisocianato especialmente preferido es el 2,4-toluilendiisocianato parcialmente biuretizado ó bién su mezcla parcialmente biuretizada con 2,6-toluilendiisocianato. La obtención de los sistemas de poliisocianato parcialmente biuretizados pertenece al estado de la técnica conocido desde hace tiempo y se describe, por ejemplo, en la patente alemana 1 101 394. En general se efectúa la obtención de los sistemas de poliisocianato
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



parcialmente biuretizados por reacción de los correspondientes diisocianatos con agua, empleando una proporción molar entre diisocianato y agua de como mínimo 3:1, a temperaturas de 80 - 160°C, preferentemente en presencia de un emulsionante, por ejemplo de un fenol etoxilado. El componente poliisocianato se emplea en el procedimiento según la presente invención en una cantidad que corresponde a un 35 - 70 % de la cantidad teóricamente necesaria para la reacción de todos los átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianatos presentes en la mezcla de reacción.

En el procedimiento de la presente invención se emplean simultáneamente aditivos tensioactivo en una proporción de 2 - 20 % en peso, preferentemente un 5 - 10 % en peso, referido a la totalidad de la mezcla de reacción. Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, arilalquilpoliéteres, arilalquilpoliéteres sulfonados, sales sódicas del sulfonato de aceite de ricino ó ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido grasa o dietanolamina ácido estearínica. En especial entran también en consideración las sales alcalinas o amónicas del ácido sulfónico, tales como, por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftildimetanodisulfónico o también de ácidos grasos, tales como ácido ricinólico o de ácidos polímeros. El empleo de estos emulsionantes como estabilizadores de la espuma, entre otros, es en si conocido. Su empleo, especialmente en mayores cantidades, como agente para aumentar la hidrofiliía de los materiales espumados de poliuretano es sin embargo nuevo.

Como agente propulsor se emplea en el procedimiento de la presente invención el agua en cantidades de 4 - 8 partes en



peso por 100 partes en peso de mezcla de poliol y/o hidróxidos halogenados fácilmente volátiles, especialmente monofluortriclorometano.

5. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear simultáneamente activadores de clase en sí conocida, especialmente aminas terciarias, tales como, por ejemplo, N, N-dimetilbencilamina, trietilamina, trietilendiamina.

10. Como ulteriores estabilizadores a emplear simultáneamente en el procedimiento de la presente invención son adecuados especialmente los compuestos usuales, a base de polisiloxano, de la obtención de materiales espumados de poliuretano.

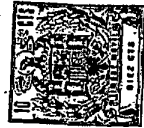
15. Por la clase de los compuestos polihidroxílicos a emplear y el defecto simultáneo en compuestos isocianato, se logra que se inicie una rápida reacción del componente poliol reactivo con el isocianato y se consuma la mayor parte del poliisocianato bajo formación de un armazón de poliuretano, de manera que poco o bien ningún componente poliol hidrófilo, poco reactivo, puede entrar en reacción con el poliisocianato.

20. De esta manera se aumenta la hidrofilia del material espumado formado por la presencia de grupos hidroxilo libres y el componente poliol hidrófilo, en su mayor parte sin enlazar, en el armazón del material espumado. Un tiempo de reticulación más breve se logra por el empleo simultáneo de aditivos tensioactivos.

25.

Los componentes de reacción se hacen reaccionar según el procedimiento en sí conocido de una sola etapa, a mano o mecánicamente.

30. Las propiedades hidrófilas de los materiales espumados obtenibles según el procedimiento de la presente invención se



pueden determinar, por ejemplo, empleando probetas con las dimensiones de 240 x 110 x 75 mm según el procedimiento siguiente:

1. Tiempo de humectación

5. La probeta se coloca flotando sobre la superficie del agua. Se mide el tiempo dentro del cual el material espumado se ha esponjado totalmente con agua y el lado superior de la probeta está totalmente humedecida.

2. Tiempo de salida del agua

10. Después de depositar durante 1 hora en agua se ha presentado el equilibrio de saturación y la probeta se retira del agua. El agua existente en los poros cortados y en las células bastas se deja fluir disponiendo la probeta en posición inclinada. El tiempo entre la extracción y la terminación de la salida de agua (goteando) se denomina el tiempo de salida del agua.

3. Capacidad de recepción de agua

15. Una vez determinado el tiempo de salida del agua se pesa la probeta. La recepción de agua se calcula de la diferencia de peso entre el peso determinado en este estado y el peso de la probeta en seco.

4. Contenido en agua después de 24 horas (capacidad de retención de agua)

20. Después de efectuado el pesado según 3 se coloca la probeta durante 24 horas sobre una arista lateral bajo una humedad relativa del aire de un 70 % y una temperatura de 20°C. El contenido en agua se determina entonces pesando la probeta.

25. Ulteriores detalles de la invención y las propiedades apreciadas en el material espumado de poliuretano de la pre-

30.



sente invención se desprenden de los ejemplos a continuación.

Las partes indicadas son partes en peso.

Ejemplo 1

5. Se mezclan y agitan entre sí 20 partes de un poliéter de etilendiamina y óxido propilénico (índice OH 630), 10 partes de poliéter de 1,1,1-trimetilolpropano y óxido propilénico (índice OH 930), 15 partes de glicerina, 10 partes de dietilenglicol, 5,5 partes de agua, 30 partes de un poliéter de glicerina, óxido etilénico/óxido propilénico (1:1) (índice OH
10. 56), 10 partes en peso de una mezcla de emulsionantes de un 50 % de arilalquillpoliéter de un mol de 4-hidroxidifenilmetano y 17 moles de óxido etilénico y 50 % de monoetanolamina ácido dodecibencenosulfónica y 1,5 partes de estabilizador de polisiloxano (L 5310 de la firma UCC). A continuación se
15. efectúa la mezcla con 95 partes de tolulendiisocianato biuretizado (33,3 % de NCO) que previamente se había agitado con 10 partes de monofluortriclorometano.

Ejemplo 2

20. Se mezclan y agitan entre sí 15 partes de un poliéter de etilendiamina y óxido propilénico (índice OH 630), 10 partes de glicerina, 5 partes de dietilenglicol, 10 partes de un poliéter de 1,1,1-trimetilolpropano y óxido propilénico (índice OH 550), 5 partes de agua, 10 partes de un poliéter de glicerina y mezcla de óxido etilénico/óxido propilénico
25. (proporción 1:1) del índice OH 56, 10 partes de una mezcla de emulsionantes de un 50 % de arilalquillpoliéter de un mol de 4-hidroxidifenilmetano y 17 moles de óxido etilénico y 50% de monoetanolamina ácido dodecibencenosulfónica y 2 partes de un estabilizador de polisiloxano (L 5310 de la firma UCC).
30. A continuación se efectúa la mezcla con 100 partes de tolulendiisocianato



diisocianato biuretizado (33,3 % de NCO) al que previamente se le agregaron 10 partes de monofluortriclorometano.

Ejemplo 3

5. Se mezclan y agitan entre sí 15 partes de un poliéter de etilendiamina y una mezcla de óxido propilénico/óxido etilénico (proporción 1:1) del índice OH 650, 10 partes de glicerina, 5 partes de dietilenglicol, 10 partes de un poliéter de 1,1,1-trimetilolpropano y una mezcla de óxido etilénico/óxido propilénico (1:1), 10 partes de una mezcla de emulsio-
10. nantes de un 50 % de monoetanolamina ácido arilalquilbencenosulfónica y 50 % de arilalquilpoliéter de un mol de 4-hidroxidifenilmetano y 17 moles de óxido etilénico, 5 partes de agua, 10 partes de un poliéter de glicerina y una mezcla de óxido etilénico/óxido propilénico (proporción molar 2:1)
15. y a continuación 10 moles de óxido propilénico referido a 1 mol de poliéter (índice OH 27), 1,5 partes de un estabilizador de polisiloxano (L 5310 de la firma UCC). A continuación se efectúa la mezcla con 70 partes de tolulendiisocianato biuretizado (33,3 % de NCO).

20. Ejemplo 4

25. Se mezclan y agitan entre sí 20 partes de un poliéter de etilendiamina y óxido propilénico (índice OH 650), 20 partes de un poliéter de amoniaco y óxido propilénico (índice OH 590), 20 partes de un poliéter de 1,1,1-trimetilolpropano y una mezcla de óxido etilénico/óxido propilénico (1:1) y a continuación 30 moles de óxido propilénico referido a 1 mol de poliéter (índice OH 42), 1,5 partes de agua, 20 partes de monofluortriclorometano, 3 partes de un sulfonato de aceite de ricino y 2 partes de un estabilizador de polisiloxano (L
30. 53 10 de la firma UCC). A continuación se efectúa la mezcla



con 40 partes de toluilendiisocianato biuretizado.

Propiedades de los materiales espumados obtenidos

Ejemplo	1	2	3	4
5. Peso específico kg/m ³	27	19	20	24
Resistencia a la presión kp/cm ² saturado con agua	400	420	410	386
Tiempo de humectación Minutos *	4-10	2-8	2-10	10-12
10. Cantidad de agua recogida * + % en volumen	≥ 80 %	≥ 80 %	≥ 80 %	≥ 85 %
Contenido en agua después de 24 horas * + % en volumen	≥ 70%	≥ 70 %	≥ 60 %	≥ 75 %

*) Las propiedades hidrófilas se determinaron, como antes descrito, en una probeta de las dimensiones 240 x 110 x 74 mm.

Ejemplo 5

Del material espumado de poliuretano obtenido según el ejemplo 3 se preparó una probeta con las dimensiones 240 x 110 x 75 mm. La probeta se colocó con el lado mas ancho en una artesa cuyo fondo se había cubierto con una capa de agua de 1 cm de profundidad. En la probeta asi hidratada se colocaron en una longitud de unos 25 cm crisantemos cortados de manera que 7,5 cm de la parte inferior del tallo de la flor quedaran insertados en el material espumado. Las flores se marchitaron a temperatura ambiente, después de 22 días.

- 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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su



- principio fundamental. También se hace constar que
- to corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 3 de noviembre de 1.972, bajo el número P 22 53 943.1, 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS DE POLIURSTANO HIDROFILOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
10. 1^a.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano hidrófilos, de células abiertas, con el peso específico 15 - 40 kg/m³, mediante mezcla y dejar reaccionar poliisocianatos, compuestos polihidroxílicos, agua y/o otros agentes propulsores, emulsionantes, así como en caso
15. dado ulteriores agentes auxiliares y aditivos, caracterizado porque 1. como compuestos polihidroxílicos se emplean mezclas de a) 50 - 90 : en peso, referido a la cantidad total de compuestos polihidroxílicos, de compuestos polihidroxílicos con el índice OH en la zona entre 300 y 1820, cuyos grupos hidroxilo se componen como mínimo en un 50 % de grupos hidroxilo primarios y/o que en su molécula muestran grupos amino terciarios, y b) 50 - 10 % en peso, referido a la cantidad total
20. de compuestos polihidroxílicos, de compuestos polihidroxílicos libres de nitrógeno de amina con el índice OH en la zona entre 30 - 250, que contienen como mínimo 20 moles-% de unidades de óxido etilénico y cuyos grupos hidroxilo representan como mínimo en un 40 % grupos hidroxilo secundarios; 2. como poliisocianatos se emplean poliisocianatos que muestran grupos biuret, en caso dado en mezcla con poliisocianatos libres
25. de grupos biuret, en una cantidad que corresponde a un 35 -
- 30.



70 % de la cantidad teóricamente necesaria para la reacción de todos los átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato presentes en la mezcla de reacción, y 3. como emulsionantes se emplean emulsionantes neutros y/o iónicos en proporciones de un 2 - 20 % en peso, referido a la mezcla de reacción total.

5.

2ª.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano hidrófilos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 9 ENE. 1976

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. Firmador: L. Gasla Fernández