

3 431865  
A

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: Le A 15 340-Sp.

Int. Cl.: C08G

## *Memoria Descriptiva.*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de materiales espumados a base de poliisocianatos.

=====

*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 con excelentes propiedades desmoldadoras. Los materiales espumados a base de poliisocianato, por ejemplo, los materiales espumados de poliuretano con una piel exte-

5

rior tensa y un núcleo celular, tal y como se obtienen según el método del espumado en molde, (publicaciones alemanas DAS 1.196.864 y 1.694.138 y la patente francesa 1.559.325) son excelentemente adecuados para la fabricación en serie de elementos ligeros de construcción, tal como, por ejemplo, para la construcción de muebles, vehículos, edificios, o bien piezas moldeadas elásticas, tales como almohadones, amortiguadores de golpes y suelas de zapatos.

Los cuerpos moldeados de poliuretano se fabrican introduciendo la mezcla de reacción espumable, que se compone de poliisocianatos, compuestos que llevan como mínimo 2 átomos de hidrógeno, que reaccionan con isocianatos, y aditivos, en herramientas de moldeo cerradas, de temperatura controlada, donde se espuma y - fuertemente comprimidas - solidifican. El material sintético llena el molde con exactitud y reproduce exactamente las superficies interiores del molde.

Los moldes empleados se componen preferentemente de un material con una capacidad térmica lo más alta posible y una conductibilidad térmica lo más elevada posible, preferentemente de metal. Sin embargo, también es posible emplear otros materiales, tales como materiales sintéticos, vidrio, madera, etc. Para evitar que al desmoldear se adhiera la pieza de material sintético sobre la superficie de la herramienta, esta última se dota de un agente desmoldeador. Como tales agentes desmoldeadores se emplean, por ejemplo, ceras, jabones o aceites. Estos agentes de desmoldeo forman una delgada película entre la superficie de la herramienta y la pieza de material sintético, que se queda adherida bien sobre la herramienta o sobre el material sintético, permitiendo así un fácil desmoldeo del material sintético fuera de la

herramienta.

Para una producción en serie muestra este método, sin embargo, varias desventajas. El agente de desmoldeo se ha de aplicar en intervalos regulares. Durante este periodo de tiempo la herramienta queda fuera de servicio para la producción. Las grabaciones finas en la herramienta - tales como por ejemplo una imitación de la estructura de la madera o del graneado del cuero - quedan recubiertos por el tiempo por los restos del desmoldeador. La eliminación de estos restos, de firme adhesión en las herramientas, frecuentemente de muchos contornos, solamente es posible mediante grandes esfuerzos. Las piezas de material sintético están recubiertas de una película de desmoldeador delgada sobre las cuales no se adhieren los sistemas de laca. Antes del lacado se deben esmerilar estas piezas o bien decapar con disolventes para lograr una adhesión suficiente de la laca sobre el material sintético.

Por la publicación alemana DOS 1.953.637 ya es sabido que se puede prescindir de una aplicación de un agente desmoldeador en la herramienta, si a la mezcla de reacción espumable se le mezclan determinados aditivos (agentes desmoldeadores internos) que le imprimen al material sintético terminado unas propiedades de separación excelentes en los moldes de metal, con superficies impecables. Como tales aditivos se reconocen las sales que llevan como mínimo 25 átomos de carbono de ácidos carboxílicos alifáticos con aminas preferentemente primarias o aminas conteniendo grupos amida o éster.

Por la publicación alemana DOS 2.121.670 se conoce un procedimiento para la obtención de materiales espumados me-

diante espumación de una mezcla de reacción de poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrógeno reactivos, agua y/o agentes de propulsión orgánicos y aditivos, en un molde cerrado, que consiste en que, por ejemplo, como aditivos se emplea una mezcla de

- a) sales conteniendo como mínimo 20 átomos de carbono alifáticos de ácidos carboxílicos alifáticos y, en caso dado aminas conteniendo grupos amida y/o éster y
- b) aceites, grasas o ceras naturales y/o sintéticas.

Como estos aditivos producen una lubricación interior de la mezcla de material sintético, le imprimen al material sintético simultáneamente unas propiedades de fluidez excelentes en la herramienta con reducida formación de burbujas sobre la superficie del material sintético. Además, estos agentes desmoldeadores internos presentan un efecto antiestático y propiedades de desmoldeo excelentes, también en moldes de metal con superficie de muchos contornos.

Si bien según el procedimiento ya conocido se logran efectos de desmoldeo excelentes, se presenta en la aplicación práctica, frecuentemente, que los ésteres de ácidos grasos superiores o bien de sus ésteres mixtos, empleados como aceites sintéticos o ceras, son insuficientemente compatibles con los productos de partida de los materiales espumados, bien sean componentes isocianato o poliol, es decir, que una mezcla de estos componentes de partida en muchos casos no es estable al almacenamiento con los ésteres de ácido graso que actúan como agentes desmoldeadores, sino que se separan fases individuales. Si bien se puede evitar este proceso de separación mediante agitación de los depósitos de almacenamiento, esto significa un inconveniente práctico ya que los contenedo

res de esta clase frecuentemente no están dotados de agitadores. En algunos casos una cierta separación en los componentes individuales se puede presentar hasta durante el transporte de la mercancía.

5           Existe por lo tanto, el problema de hallar agentes de desmoldeo interiores que como mínimo con uno de los componentes de partida del material espumado den una mezcla estable al almacenamiento, es decir, que no tiendan a la separación de fases.

10           Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los productos de reacción de mono- y/o poliisocianato con polisiloxanos que tengan átomos de hidrógeno activos, solos ó en combinación con ulteriores agentes de desmoldeo o sistemas de agente de desmoldeo, aportan excelentes propiedades de desmoldeo en la fabricación de material espumado o espumado en molde y, además, que también son solubles en los componentes de partida de isocianato de los materiales espumados, sin separarse las fases. Además, las piezas de material espumado así obtenidas se pueden lacar.

15           Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados a base de poliisocianatos, mediante espumación en un molde cerrado, empleando simultáneamente agua y/o agentes de propulsión orgánicos, agentes de desmoldeo internos y, en caso dado, ulteriores aditivos, caracterizado porque como agentes de desmoldeo interno se emplean productos de reacción de polisiloxano que llevan átomos de hidrógeno reactivos y mono- y/o poliisocianatos.

20           Se da preferencia a un procedimiento en el que durante la espumación se emplean simultáneamente compuestos con

átomos de hidrógeno reactivos del peso molecular 62 a 10.000.

El efecto separador se enjuicia subjetivamente abriendo manualmente un molde adecuado y desmoldeando la placa de material espumado espumada (20 x 20 x 1 cm). Las fuerzas de desmoldeo que se han de aplicar para los materiales espumados, dotados de los productos de reacción de la presente invención, se encuentran considerablemente por debajo de aquellos de los mismos materiales espumados pero en los cuales la mezcla de reacción se espumó sin estos aditivos.

Dentro del margen de la presente invención se entienden bajo materiales espumados a base de poliisocianatos también aquellos materiales espumados que se obtienen de los poliisocianatos solos o empleando simultáneamente compuestos como mínimo con 2 átomos de hidrógeno activos según Zerewitinow, por ejemplo, espuma de policarbodiimida, poliisocianurato, poliúrea, polibiuret, poliamida, polialofanato y poliuretano, tipos mixtos o demás espumas a base de poliisocianato. Especialmente adecuado es el procedimiento de la presente invención para la obtención de materiales espumados con agrupaciones poliuretano.

Como componentes de partida a emplear según la presente invención para la fabricación de materiales espumados entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,

5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (DAS 1.202.785),  
2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, así como las mez-  
clas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-  
5 fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-  
-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-to-  
lulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos  
isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen  
-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, poli-  
10 fenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por  
condensación de anilina y formaldehído y ulterior fosgenación  
y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas  
874.430 y 848.671, arilpoliisocianatos perclorados, tal y co-  
mo se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS  
1.157.601, poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida,  
15 tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, los  
diisocianatos, tal y como se describen en la patente america-  
na 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato,  
tal y como se describe en la patente británica 994.890,  
en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente ho-  
20 landesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan  
grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en  
las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así  
como en las publicaciones alemanas DOS 1.929.034 y 2.004.048,  
los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se  
25 describe por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la pa-  
tente americana 3.394.164, los poliisocianatos que llevan  
grupos urea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los  
poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se des-  
criben en la patente alemana 1.101.394, en la patente británi-  
ca 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, los poliisocia-

natos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente americana 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385.

Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetileno-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupo isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Componentes de partida a emplear según la presente invención para la obtención de los materiales espumados son, además, los compuestos que contienen como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 62 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los com

5 puestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, polioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

10 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar  
15 de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o hetero  
20 cíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:  
ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en  
25 mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo,  
30

5 tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-q,e-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, poli propilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en proporción final. También los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido *W*-hidroxicaproico, puede ser utilizados. Los alcoholes polivalentes de bajo peso molecular arriba mencionado se pueden emplear también como tales.

10 También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $BF_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de su-

15

20

25

30

5 crosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímero de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes americanas 3.383.351, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

10 De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-  
15 -componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

20 Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales  
adesuados según la presente invención.

25 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

30 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por

ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o urea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilenicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representante de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962 páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, áginas 5-6 y 198 a 199, así como en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Según la presente invención, como agentes propulsores se emplean simultaneamente agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes propulsores orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluortriclorometano, clordifluormetano, diclorordifluormetano, triclorotrifluormetano, además, butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a tempera-

tura superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo de nitrógeno, por ejemplo, los compuestos azóicos, tales como nitrilo de ácido isobutírico. Otros ejemplos de agentes propulsores, así como detalle sobre el empleo de los agentes propulsores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carlshanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores, a emplear simultáneamente, entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-occomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbenzilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbenzilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetil-imidazol, 2-metil-imidazol, tetrametilguanidina.

Aminas terciarias, que contienen átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

Como catalizadores entran, en consideración las silaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-di-

siloxano.

5 Como catalizadores se pueden emplear asimismo bases nitrogenosas, tal como hidróxidos tetraalquilamónicos, además, hidróxidos alcalinos, tal como hidróxido sódico, fenolatos alcalinos, tal como fenolato sódico, o alcoholatos alcalinos, tal como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazina.

10 Según la presente invención se pueden emplear también como catalizadores los compuestos metálicos orgánicos, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

15 Como compuestos de estaños orgánicos entran en consideración, preferentemente, las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II) etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico.

20 Otros representantes de los catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

25 Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 62 a 10.000.

30 Según la presente invención se pueden emplear también

aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma). Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de los sulfonatos de aceites de ricino, así como también de ácidos grasos o sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléico o dietanolamina ácido esteárico.

También se pueden emplear como aditivos tensioactivos las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como de ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetano-disulfónico, o también de ácidos grasos, tales como ácido ricinólico o de ácidos grasos polímeros.

Como estabilizadores de la espuma entran en consideración, ante todo, los poliétersiloxanos solubles en agua. Estos compuestos están constituidos, por lo general, de manera que un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico estén enlazados con el resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2.764.565.

Según la presente invención se pueden utilizar, además, retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o haluros de ácidos orgánicos, además reguladores de células de la clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes e inhibidores de la inflamación, de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato o fosfato amónico y polifosfato amónico y, además, estabilizadores contra las influencias envejecedoras, y climatológicas, plastificantes y sustancias de efecto fungicida y bacteriostáticas, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra

de infusorios, hollín o creta.

5           Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos, a uti-  
lizar en caso dado según la presente invención, así como es-  
tabilizadores de espuma y reguladores de células, retardado-  
res de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de  
la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de  
carga, al igual que sustancias de efecto fungiestáticos y bac-  
terioestático, y detalles sobre el modo de aplicación y actua-  
ción de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch,  
10           tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag,  
München 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

15           El espumado se efectúa según la presente invención en  
moldes. Aquí se introduce la mezcla de reacción en un molde.  
Como material del molde entra en consideración el metal, por  
ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, re-  
sina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción  
espumable y forma el cuerpo moldeado. La espumación en el  
molde se puede efectuar aquí de manera que la pieza moldeada  
muestre en su superficie estructura celular, pero también se  
20           puede realizar de manera que la pieza moldeada presente una  
piel compacta y un núcleo celular. Según la presente inven-  
ción se puede proceder, en relación con esto, introduciendo  
en el molde tanta mezcla de reacción espumable de manera que  
el material espumado formado llene justamente el molde. Pero  
25           también se puede trabajar introduciendo en el molde más mez-  
cla de reacción espumable a la que es necesaria para rellenar  
el interior del molde con material espumado. En este último  
de los casos se trabaja bajo así llamado "overcharging"; una  
manera de proceder de éstas se conoce, por ejemplo, por la  
30           patente americana 3.178.490 o por la patente US 3.182.104. Se-

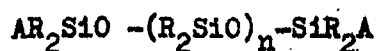
gún la presente invención se puede obtener también materiales espumados de endurecimiento en frío. (véase patente británica 1.162.517, publicación alemana DOS 2.153.086).

5 En el espumado en molde se pueden emplear adicionalmente los agentes desmoldeadores en sí conocidos.

Según la presente invención se emplean como agentes desmoldeadores internos los productos de reacción de polisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno reactivos y mono- y/o poliisocianatos.

10 Los polisiloxanos que llevan átomos de hidrógeno reactivos son en sí conocidos, (véase DAS 1.122.698). Según la presente invención son especialmente adecuados aquellos polisiloxanos que contienen incorporados en la molécula 1 a 6 átomos de hidrógeno activo, por ejemplo, aquellos que contienen  
15 1 a 6 grupos  $-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{C}_1-\text{C}_8)$ -alquilo o grupos cicloalquilo (por ejemplo, metilo, etilo, n-butilo, i-butilo, amilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-heptilo, n- ó iso-octilo y/o 1-6 grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

20 Según la presente invención entran preferentemente en consideración aquellos polisiloxanos para los que se puede señalar la fórmula idealizada siguiente.

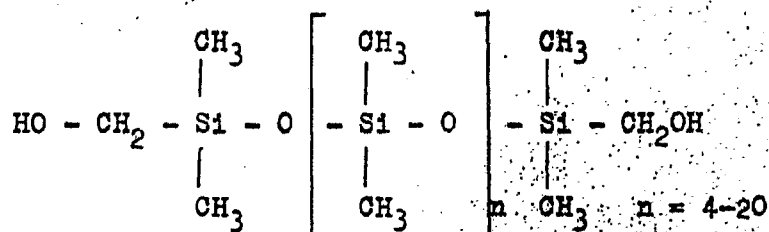


25 donde n tiene el valor de 3 - 300, preferentemente 3 - 100, R significa metilo y/o fenilo y/o es igual a A, A significa un grupo monovalente con átomos de hidrógeno activo según Zerewitinoff, especialmente  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $-\text{CH}_2\text{NH}-(\text{C}_1-\text{C}_8)$ -alquilo ó -cicloalquilo.

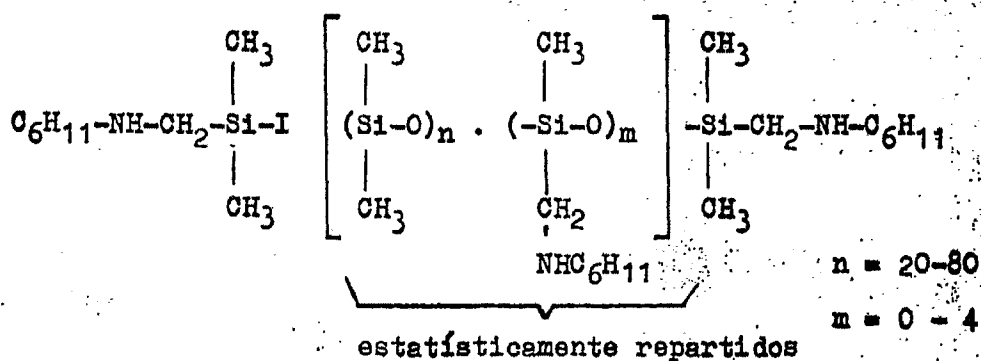
30 Por molécula de polisiloxano están contenidos preferentemente 1 a 6 grupos A.

Tienen preferencia aquellos tipos de polisiloxano de cadena recta de la clase indicada que son líquidos, especialmente aquellos en los cuales R significa metilo y/o A.

Han demostrado ser tipos de polisiloxano, especialmente de buena utilización, los metilpolisiloxanos de cadena recta, por ejemplo, de la fórmula general indicada, que contienen como mínimo un grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  en la molécula y 1 a 8 % en peso de OH, por ejemplo,



Asimismo se pueden utilizar ventajosamente aquellos polisiloxanos que son preferentemente de cadena recta y que, con valores para n de 20 - 80, como R contienen metilo y como A como mínimo 1 (preferentemente 2 - 6), grupos de  $-\text{CH}_2\text{-NH-}$   $-(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{-alquilo}$  ó  $-\text{cicloalquilo}$ , por ejemplo



La obtención de los polisiloxanos que llevan átomos de hidrógeno reactivos es conocida (véase patente US 3 481 963, 3 442 925 y 2 738 357).

Para la reacción con los polisiloxanos arriba mencionados son adecuados, en principio, todos los mono- y/o poliisocianatos conocidos, especialmente los poliisocianatos arriba mencionados para la obtención del material espumado.

5 Como monoisocianatos entran en consideración los isocianatos y los acilisocianatos alifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Tienen preferencia los isocianatos con más de 5 átomos de carbono en la molécula, si bien en caso  
10 dado también entran en consideración para la modificación, por ejemplo, metilisocianato, clorocarbonilisocianato o metoximetilisocianato.

Como ejemplo sean mencionados los siguientes isocianatos:

bencilisocianato, benzoilisocianato, tosilisocianato, feniliso  
15 cianato, toluilisocianato, dimetilfenilisocianato, fenoxifenil isocianato, tetradecilisocianato, hexadecilisocianato, ciclohexilisocianato, isopentilisocianato, isononilisocianato, monoisocianato, tal y como se derivan de aminas que se obtienen  
20 sintéticamente a base de ácidos resínicos o ácidos grasos, tales como dihidroabietilisocianato, o oleil- ó estarilisocianato. Asimismo son adecuados los monoisocianatos tal y como se pueden derivar, por ejemplo, por reacción de aquellos compuestos que contienen átomos de hidrógeno activo según Zerewitinow cuando estos compuestos-que preferentemente contienen en la mo  
25 lécula un átomo de hidrógeno de estos- se hacen reaccionar con poliisocianatos, especialmente diisocianatos, de manera que se forme un compuesto de adición que aún contenga un grupo isocianato en la molécula, preferentemente, por lo tanto, cuando la reacción se efectúa en proporción molar 1:1.

30 También son de interés aquellos monoisocianatos comple-

jamente sintetizados que se obtienen a base de poliéster o poliéteres que contienen esencialmente por molécula solo un grupo OH, amino o carboxilo, por reacción con diisocianatos, por ejemplo, aquellos que se obtienen por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído. Como ejemplo serían de mencionar, en relación con esto, los productos de reacción equimolares de productos de poliadición de óxido etilénico y/u óxido propilénico con monoalcoholes y difenilmetandiisocianato, toluilendiisocianato, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, o hexametilendiisocianato, undecametilendiisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, o bien los productos de reacción equimolares de estos isocianatos con benzilamina, ciclohexilamina, oleilamina ó monoaminopoliéteres.

En principio, tales monoisocianatos se obtienen también de moléculas, que contienen n grupos de isocianato, por reacción con n-1 de estos grupos isocianato con aceptores adecuados, por ejemplo, agrupaciones OH ó NH.

Según la presente invención son de especial interés los productos de reacción de polisiloxanos y polisocianatos que contienen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinow. En principio entran aquí en consideración los poliisocianatos ya descritos con relación a la obtención del material espumado, tales como por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, N-xililendiisocianato, p-xililendiisocianato, 4,4'-dimetil-1,3-xililendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, isoforondiisocianato, dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato, N-fenilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, 1-alkuilbenceno-2,4- y -2,6-diisocianato, ditoluilen-2,4- y -2,6-diisocianato, 3-( $\alpha$ -isocianatoetil)-fenilisocianato, 1-bencilbenceno-2,6-diisocianato, 2,6-dietil-benceno-1,4-diisocianato, difenil

metan-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenilmetan-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato.

5 También se pueden emplear los poliisocianatos tri y polifuncionales, por ejemplo, tolueno-2,4,6-trisocianato o polimetilénpolifenil-poliisocianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, además, los poliisocianatos obtenibles según la patente alemana 1.092.007, así como el 4,4'-difenilmetandiisocianato modificado, licueficado, por reacción con glicoles de bajo peso molecular, tales como tripropilenglicol.

10 Además se pueden emplear también isocianatos que contienen agrupaciones carbodiimida, agrupaciones uretdiona, agrupaciones uretonimina, agrupaciones alofanato, agrupaciones biuret y agrupaciones isocianurato.

15 Asimismo se pueden emplear mezclas de los isocianatos antes mencionados.

Además, se pueden emplear también los productos de reacción de alcoholes polivalentes con isocianatos polivalentes o también aquellos poliisocianatos tal y como se obtienen, por ejemplo, según las patentes alemanas, 1.022.789 y 1.027.394.

25 Son especialmente adecuados los poliisocianatos aromáticos, tales como toluilendiisocianatos, en especial, sin embargo, los diisocianatos polinucleares aromáticos, tal y como se obtienen en la fosgenación de condensados de anilina-formaldehído.

La reacción de los polisiloxanos se puede efectuar con los distintos tipos de isocianato consecutivamente o en mezcla.

30 La reacción de los polisiloxanos o también de las mez

5 clas de los polisiloxanos con los poliisocianatos se efectúan mezclando los polisiloxanos con el isocianato y haciendo reaccionar, en caso dado bajo agitación, a temperaturas entre 30 °C y 250 °C, preferentemente entre 45 °C y 150 °C. En principio también son posibles temperaturas de reacción más reducidas, pero entonces se precisa para terminar la reacción a productos de reacción utilizables según la presente invención de un tiempo antieconómico. Una aceleración de la reacción mediante catalizadores es posible, pero debiera evitarse para no modificar la reactividad de los componentes isocianato en forma indeseada para la ulterior obtención de material espumado.

10 En la reacción del polisiloxano con el poliisocianato se mantiene, por regla general, una proporción molar entre átomos de hidrógeno activos y grupos isocianato de 1 : 1 a 1 : 25. Los productos de reacción se obtienen frecuentemente por reacción de una mezcla de 0,5 a 50 % en peso (preferentemente 1 - 35 % en peso) de polisiloxano y 99,5 a 50 % en peso (preferentemente 99 - 65 % en peso) de poliisocianato a temperaturas entre 30 y 250 °C.

20 Los productos de reacción a emplear según la presente invención se pueden agregar como tales a los componentes de partida empleados para la obtención del material espumado, por ejemplo, al poliisocianato o también al polioliol. Frecuentemente es sin embargo ventajoso preparar los productos de reacción in situ en el poliisocianato que se emplea como producto de partida para la obtención de los materiales espumados. Aquí se empleará, referido al poliisocianato, por regla general entre un 0,5 y 25 % en peso, preferentemente entre un 2 y 18 % en peso de polisiloxano. Después de la fabricación in situ del producto de reacción en poliisocianato en exceso se dispo

ne de un producto utilizable directamente para la espumación ("poliisocianato modificado") que conduce a materiales espumados con excelente comportamiento en el desmoldeo.

5 Naturalmente, también es posible, como ya se ha descrito, preparar primeramente los productos de reacción de poliisocianatos y polisiloxanos y diluir éstos, más adelante, con ulterior poliisocianato, en caso dado de otro tipo, pero también dosificar el producto de reacción a utilizar según la presente invención en forma independiente durante la fabricación del material espumado.

10 Asimismo pueden contener las recetas del material espumado otros agentes de desmoldeamiento o sistemas de agentes de desmoldeo, por ejemplo, aquellos que se describen en la publicación alemana DOS 1.953.637 o en la patente belga 782.942, por ejemplo, la sal de ácido oléico o la sal de ácido graso de aceite de tal de la amina que contiene grupos amida, que se obtienen por reacción de N-dimetilaminopropilamina con ácido oléico o ácido graso de aceite de tal.

15 Los componentes de reacción se hacen reaccionar según el conocido procedimiento de una sola etapa, el procedimiento del prepólímero o el procedimiento de semiprepólímero, empleándose frecuentemente instalaciones mecánicas, por ejemplo, aquellas que se describen en la patente americana 2.764.565. Detalles sobre las instalaciones de elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en el manual Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.

25 Los productos del procedimiento se pueden emplear en su graduación dura para la fabricación de piezas de muebles,

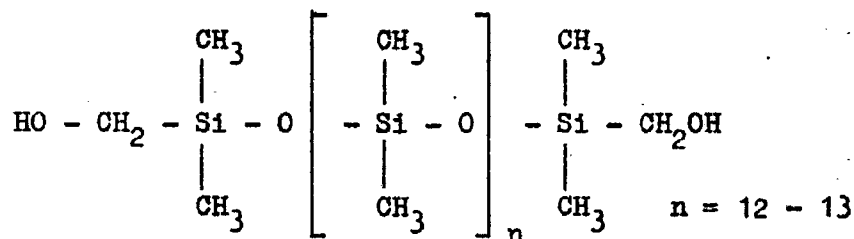
30

5 piezas de carrocería de vehículos, aparatos industriales y elementos de construcción, así como el ajuste semiduro a blanco para la obtención de almohadillaje de seguridad en la construcción de automóviles, suelas de zapatos elásticas, amortiguadores etc.

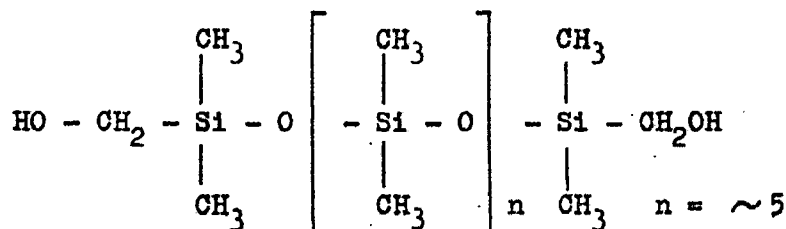
A continuación se describe en ejemplos el procedimiento de la presente invención. Las partes indicadas son partes en peso siempre que no se indique otra cosa. Los porcentajes representan % en peso.

10 Ejemplos

A. Como polisiloxano se emplea un polimetilsiloxano de cadena recta, que en posición final muestra en cada caso un grupo  $-CH_2OH$  y un contenido en OH de aproximadamente un 3% en peso.



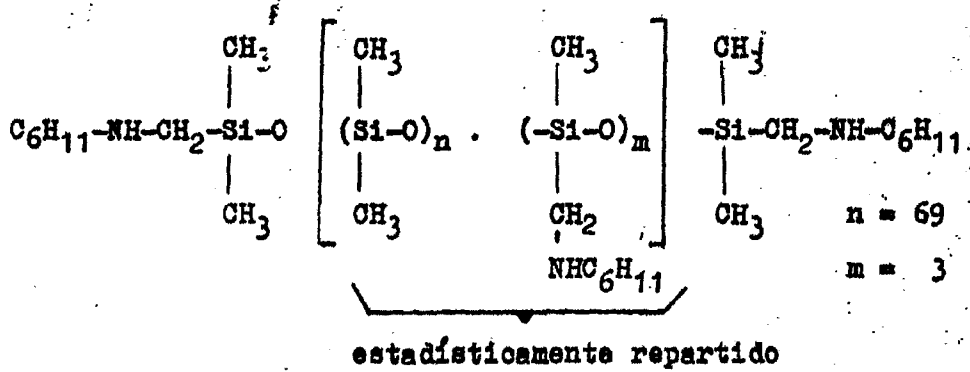
20 B. Como polisiloxano se emplea un polimetilsiloxano de cadena recta, que en posición final contiene en cada caso un grupo  $-CH_2OH$  y un contenido en OH de aproximadamente un 6%.



30 C. Como polisiloxano se emplea un polimetilsiloxano de

cadena recta que en cada caso en posición final contiene 3 grupos  $-CH_2-NH-C_6H_{11}$  repartidos estadísticamente a través de la cadena de molécula, contenido en N secundario aprox. un 1,8 % en peso.

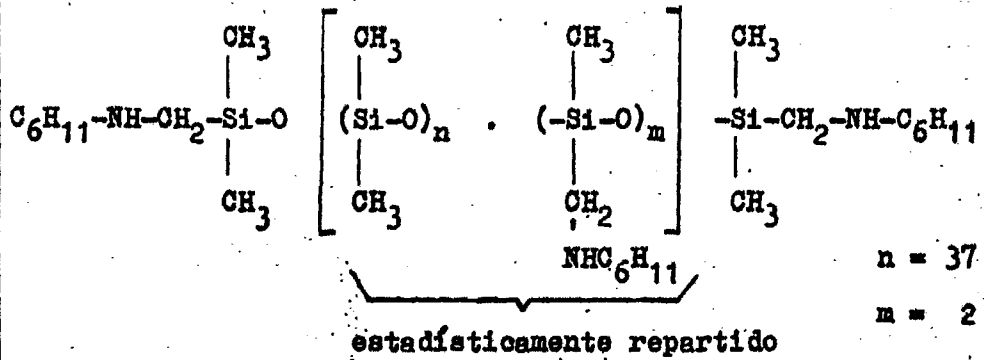
5



10

D. Como polisiloxano se emplea un polisiloxano básico correspondiente a C. Este contiene en la cadena de la molécula, en distribución estadística, solamente sin embargo dos grupos amino secundarios. Contenido en N secundario aprox. un 1 % en peso.

15



20

25

E. Producto de reacción de polisiloxano C y estearilisocianato: 200 partes de polisiloxano C se mezclan íntimamente a temperatura ambiente con 82 partes de estearilisocianato. La mezcla se calienta algo y a continuación se agita aún durante 60 minutos a 35°C, estando entonces homogénea y lista para su

30

aplicación.

F. Producto de reacción de polisiloxano D: 200 partes de polisiloxano D se agitan a 30°C con 10 partes de fenil isocianato. Se pasa entonces la temperatura durante 1 hora a 80°C. A continuación se agitan 30 partes del producto así obtenido con otras 70 partes de un poliisocianato que se ha obtenido por fosgenación de condensado de anilina-formaldehído y a 25°C tenía una viscosidad de 92 cP y un contenido en NCO de un 31,5 %, en peso durante 1 hora a 130°C. Se obtiene una solución homogénea con un contenido en NCO de aproximadamente de un 28 % en peso.

Ejemplo 1

a) Obtención del producto de reacción a utilizar según la presente invención en el poliisocianato

Se emplean 70 partes en peso de un poliisocianato que se obtuvo por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y que tiene una viscosidad a 25°C de 92,0 cP y un contenido en NCO de 31,5 % en peso y 30 partes en peso del polisiloxano difuncional B con grupos OH de posición final.

El poliisocianato se presenta en un aparato provisto de agitador y se calienta a 100°C. Mediante un embudo goteador se agrega en el plazo de 1 hora el polisiloxano. Terminada la adición se agita aún durante 1 hora a 100°C. El producto de reacción terminado tiene un contenido en NCO de un 17,6 % y es homogéneo.

b) Procedimiento según la presente invención

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesto de:

- 1) 70 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, que se ha obtenido por adición de una mezcla de un 80 % de óxido

propilénico y un 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y

5 2) 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y 13 % de óxido etilénico con trimetilolpropano,

3) 14 partes en peso de butandiol-1,4,

4) 1 parte en peso de etilenglicol,

0,6 partes en peso de trietilenfiamina,

0,06 partes en peso de laurato de estaño(IV)-dibutílico,

10 0,1 " " " " agua

7 " " " " monofluortriclorometano

3 " " " " cloruroetilénico

48 " " " " de un poliisocianato a base de di-

fenilmetan-4,4'-diisocianato, que está líquido por con-

15 tener una proporción al 15 % de uretonimina y

16 partes en peso de un poliisocianato según 1 a) se emplean como producto de partida.

La mezcla de poliál y el agente de propulsión se introducen con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador dosificador de dos componentes en un molde metálico cerrado y calentado. La temperatura de este molde asciende a 20 60 °C. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 6 segundos y fragua después de otros 5 segundos. La pieza moldeada se puede retirar del molde después de 3 minutos 25 sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm<sup>3</sup> y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza a ambos lados.

### Ejemplo 2

30 a) Obtención del producto de reacción a utilizar según la presente invención en el poliisocianato

Se emplean 70 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato que por una proporción de un 15 % de uretonimina es líquido y que tiene un contenido en NCO de un 30 %, y 30 partes en peso del polisiloxano difuncional A con grupos OH en posición final. El poliisocianato se presenta en un aparato provisto de agitador y se calienta a 120°C. Mediante embudo goteador se introduce en el plazo de 30 minutos el polisiloxano. Se agita durante 1 hora a 120°C y después se calienta la mezcla de reacción a 140°C y se hace reaccionar a esta temperatura bajo fuerte agitación durante 40 segundos. El producto de reacción terminado muestra un contenido en NCO de un 19,2 % y es homogéneo.

b) Procedimiento según la presente invención

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesto de:

- 1) 70 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de una mezcla de un 80 % de óxido propilénico y un 20 % de óxido etilénico con propilenglicol y
- 2) 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico con trimetilolpropano,
- 3) 14 partes en peso de butandiol-1,4,
- 4) 1 parte en peso de etilenglicol,  
0,6 partes en peso de trietilendiamina,  
0,06 partes en peso de laurato de estaño(IV)-dibutílico,  
0,1 parte en peso de agua,  
7 partes en peso de monofluortriclorometano,  
3 partes en peso de cloruro metilénico  
47 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato, que por una proporción

de un 15 % de uretonimina está líquido,  
16 partes en peso del poliisocianato según 2 a) son empleados  
como componentes de partida.

5 La mezcla de poliol y el agente de propulsión se mez-  
clan con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezcla-  
dor dosificador de dos componentes y se llena en un molde me-  
tálico cerrado y calentado. La temperatura en este molde es  
de 60°C.

10 La mezcla de material sintético comienza a espumar  
después de 6 segundos y fragua después de otros 5 segundos.  
La pieza moldeada se puede desmoldear después de 3 minutos  
sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específi-  
co en bruto de 0,80 g/cm<sup>3</sup> y un espesor de material de 10 mm  
con una zona marginal maciza en ambos lados.

15 Ejemplo 3

a) Obtención del producto de reacción a emplear según la pre-  
sente invención en el poliisocianato

20 Se emplean 23,3 partes en peso de un poliisocianato,  
que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anili-  
na-formaldehído y que tiene una viscosidad a 25°C de 92 cP y  
un contenido en NCO de un 31,5 % en peso.

23,3 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilme-  
tan-4,4'-diisocianato que por una proporción de un 15 %  
de uretanimina está líquido; contenido en NCO: 30 %  
25 23,3 partes en peso de difenilmetan-4,4'-diisocianato y  
30 partes en peso del polisiloxano difuncional B con grupos  
OH en posición final.

La mezcla del isocianato se presenta en un aparato do-  
tado de agitador y se calienta a 100°C. Mediante embudo gotea-  
dor se introduce en el plazo de 1 hora el polisiloxano. Termi-  
30

nada la adición se sigue agitando durante 1 hora a 100°C. El producto de reacción terminado tiene un contenido en NCO de un 17,2 % y es homogéneo.

b) Procedimiento según la presente invención

5                   100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP compuesta de:

1) 70 partes en peso de un poliéster del índice OH 28, obtenido por adición de una mezcla de un 80 % de óxido propilénico y un 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y

10                   2) 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico con trimetilopropano,

3) 14 partes en peso de butandiol-1,4,

4) 1 parte en peso de etilenglicol,

15                   0,6 partes en peso de trietilendiamina,

0,06 partes en peso de laurato de estaño(IV)-dibutílico,

0,1 partes en peso de agua,

7 partes en peso de monofluortriclorometano

3 partes en peso de cloruro metilénico

20                   48 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato, que está licuefocado por una proporción al 15 % de uretonimina y

16 partes en peso del poliisocianato según 3 a) son empleados como componentes de partida.

25                   La mezcla de poliol y el agente de propulsión se mezclan con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador dosificador de dos componentes y se llena en un molde metálico cerrado, calentado.

30                   La temperatura en este molde asciende a 60°C. La mezcla de material espumado comienza a espumar después de 6 segundos

y fragua después de otros 5 segundos. La pieza moldeada se puede retirar después de 3 minutos del molde sin que se adhiera.

La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de  $0,80 \text{ g/cm}^3$  y un espesor del material de 10 mm con zona marginal maciza en ambos lados.

#### Ejemplo 4

##### a) Obtención del producto de reacción a utilizar según la presente invención en el poliisocianato

Se emplean 70 partes en peso de un poliisocianato obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y muestran una viscosidad a  $25^\circ\text{C}$  de 92,0 cP y un contenido en NCO de 31,5 % en peso y 30 partes en peso del polisiloxano difuncional B con grupos OH en posición final. La obtención se realiza según el ejemplo 1 a).

##### b) Procedimiento según la presente invención

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 205 y una viscosidad a  $25^\circ\text{C}$  de 950 cP, compuesta de 70 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de una mezcla de un 80 % de óxido propilénico y un 20 % de óxido etilénico con propilenglicol,

20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico con trimetilolpropano,

14 partes en peso de butandiol-1,4,

1 parte en peso de etilenglicol,

1,5 partes en peso de éster de ácido graso (obtenido de 2,5 moles de pentaeritrita, 1 mol de ácido adípico y 6 moles de ácido oleíco),

1,5 partes en peso de sal de ácido amidamin-oleíco (obtenido-

de 1 mol de 3-dimetilaminopropilamina-1 y 2 moles de ácido oléico)

0,6 partes en peso de trietilendiamina,

0,06 partes en peso de laurato de estaño(IV)-dibutílico,

5 0,1 partes en peso de agua,

7 partes en peso de monofluortriclorometano,

3 partes en peso de cloruro metilénico

48 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmethan-4,4'-diisocianato que está líquido por contener un 15 % de uretonimina y

10 16 partes en peso del poliisocianato según 1 a) son empleados como productos de partida.

La mezcla de poliol y del agente de propulsión se mezclan con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador dosificador de dos componentes y se llena en un molde metálico cerrado y calentado. La temperatura en este molde asciende a 60°C. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 6 segundos y fragua después otros 5 segundos. La pieza moldeada se puede retirar del molde después de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm<sup>3</sup> y un espesor del material de 10 mm con una zona marginal maciza a ambos lados.

#### Ejemplo 5

25 a) Obtención del producto de reacción a utilizar según la presente invención en el poliisocianato

Se emplean 70 partes en peso de un poliisocianato obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y con una viscosidad a 25°C de 92,0 cP y un contenido en NCO de un 31,5 % en peso,

30 30 partes en peso de un polisiloxano difuncional B con grupos

OH en posición final.

El poliisocianato se presenta en un aparato provisto de agitador y se calienta a 100<sup>o</sup> C. A través de un embudo goteador se agrega en el plazo de 1 hora el polisiloxano del ejemplo B. Terminada la adición se sigue agitando durante 1 hora a 100<sup>o</sup> C. El producto de reacción terminado tiene un contenido en NCO de un 17,6 %.

b) Procedimiento según la presente invención

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 550 y una viscosidad a 25<sup>o</sup> C de 1650 cP, compuesta de:

60 partes en peso de un poliéter del índice OH 830, obtenido por adición de óxido propilénico con trimetilolpropano, y

40 partes en peso de un poliéter del índice OH 42, obtenido por adición de una mezcla de óxido propilénico y óxido etilénico con una mezcla de trimetilolpropano y propilenglicol (proporción 3 : 1),

1 parte en peso de un copolímero de bloque de polisiloxano-óxido polialquilénico como estabilizador de espuma,

0,6 partes en peso de tetrametilguanidina, como catalizador,

3 partes en peso de dimetilbencilamina, como catalizador,

12 partes en peso de monofluortriclorometano,

3 partes en peso de sal de ácido amidamin-oléico (obtenida de 1 mol de 3-dimetilaminopropilamina-1 y 2 moles de ácido oléico),

110 partes en peso de un poliisocianato obtenido por fosgenación de condensado de anilina-formaldehído y que tiene una viscosidad de 25<sup>o</sup> C de 320 cP y un contenido en NCO de un 31 % y

37 partes en peso del poliisocianato según 1 a), son empleados como componentes de partida.

La mezcla del polioliol y del agente de propulsión se mezclan con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador dosificador de 2 componentes y se introduce en un molde metálico cerrado y calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.

La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 18 segundos y fragua después de otros 20 segundos. Después de 5 minutos se puede desmoldear la pieza moldeada. Se encuentra suelta en el molde sin adherirse en ningún sitio. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,60 g/cm<sup>3</sup> y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ámbos lados.

#### Ejemplo 6

##### a) Obtención del producto de reacción a utilizar según la presente reacción en el poliisocianato

Se emplean 70 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato, que por una proporción del 15 % de uretonimina está líquido, y tiene un contenido en NCO de un 30 % y 30 partes en peso de un poli-metil-fenil-siloxano lineal que tiene una proporción entre unidades de dimetilsiloxano incorporadas y unidades de difenilsiloxano de aproximadamente 3 : 1 y en la posición final contiene un grupo -CH<sub>2</sub>OH así como un contenido en OH de aproximadamente un 3 %.

El poliisocianato se presenta en un aparato provisto de agitador y se calienta a 120°C. Mediante embudo goteador se agrega en el plazo de 30 minutos el poli-metil-fenil-siloxano. Se agita durante 1 hora a 120°C, después se calienta la mezcla de reacción a 140°C se hace reaccionar durante 40 horas bajo fuerte agitación a esta temperatura. El producto

de reacción terminado tiene un contenido en NCO de un 18,9 %.

b) Procedimiento según la presente invención

100 partes en peso de una mezcla de poliol de índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de:

- 5
- 1) 70 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por adición de una mezcla de un 80 % de óxido propilénico y 20 % de óxido etilénico con propilenglicol y
  - 2) 20 partes en peso de un poliéter de índice OH 32, obtenido por adición de una mezcla de un 87 % en peso de óxido propilénico y un 13 % en peso de óxido etilénico con trimetilolpropano,
  - 3) 14 partes en peso de butandiól-1,4,
  - 4) 1 parte en peso de etilenglicol,  
0,6 partes en peso de trietilendiamina,  
15 0,06 partes en peso de laurato de estaño (IV)-dibutílico,  
0,1 partes en peso de agua,  
7 partes en peso de monofluortriclorometano,  
3 partes en peso de cloruro metilénico,  
48 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato, que está líquido por un 15 %  
20 de contenido de uretonimina y  
16 partes en peso del poliisocianato según 6 a), se emplean como componente de partida.

25 La mezcla del poliol y del agente de propulsión se mezclan con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador dosificador de los componentes y se llena en un molde metálico cerrado, calentado. La temperatura en este molde asciende a 60°C.

30 La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 6 segundos y fragua después de otros 5 segundos.

La pieza moldeada se puede retirar del molde después de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de  $0,80 \text{ g/cm}^3$  y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.

5 Ejemplo 7

a) Obtención del producto de reacción a emplear según la presente invención en el poliisocianato

10 Se emplean 70 partes en peso de un semiprepolímero obtenido por reacción de 5 moles de difenilmetan-4,4'-diisocianato y 1 mol de tripropilenglicol. El contenido en NCO del semiprepolímero asciende a un 24 %, y 30 partes en peso del polisiloxano B difuncional con grupos OH en posición final.

15 El semiprepolímero se presenta en un aparato provisto de agitador y se calienta a  $100^\circ\text{C}$ . Mediante embudo goteador se agrega en el plazo de 1 hora el polisiloxano. Terminada la adición se hace reaccionar la mezcla durante 6 horas a  $100^\circ\text{C}$ . El contenido en NCO del producto de reacción terminado asciende a un 14 %.

20 b) Procedimiento según la presente invención

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 105 y una viscosidad a  $25^\circ\text{C}$  de 950 cP, compuesto de:

- 25 1) 70 partes en peso de un poliéter de índice OH 28, obtenido por adición de una mezcla de un 80 % de óxido propilénico y un 20 % de óxido etilénico con propilenglicol y
- 2) 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico con trimetilolpropano,
- 3) 14 partes en peso de butandiol-1,4,
- 30 4) 1 parte en peso de etilenglicol,

0,6 partes en peso de trietilendiamina,  
0,06 partes en peso de laurato de estaño (IV)-dibutílico,  
0,1 parte en peso de agua,  
7 partes en peso de monofluortriclorometano,  
3 partes en peso de cloruro metilénico,  
52 partes en peso de un poliisocianato a base de difenil-  
metan-4,4'-diisocianato, que está líquido por contener  
un 15 % de uretonimina y  
17 partes en peso de un poliisocianato según 7 a), son  
empleados como productos de partida.

La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mez-  
clan con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezcla-  
dor dosificador de dos componentes y se llena en un molde ce-  
rrado, calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.  
La mezcla de material sintético comienza a espumar después  
de 6 segundos y fragua después de otros 5 segundos.

La pieza moldeada se puede retirar del molde después  
de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un  
peso específico en bruto total de 0,80 g/cm<sup>3</sup> y un espesor de  
material de 10 mm con una zona marginal maciza en ámbos la-  
dos.

- 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 el in-  
vento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en  
Alemania, con fecha 13 de noviembre de 1973, bajo el número  
P 23 56 692.9, 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 A BASE DE POLIISOCIANATOS; caracterizándose por lo siguiente:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados a base de poliisocianatos, mediante espumado en un molde cerrado utilizando agua y/o agentes de propulsión orgánicos, agentes desmoldeadores internos y en caso dado aditivos, caracterizado porque como agente desmoldeador interno se emplean productos de reacción de polisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno reactivos y mono- y/o poliisocianatos.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polisiloxanos se emplean aquellos que contienen 1 - 6 átomos de hidrógeno activo en la molécula.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como polisiloxanos se emplean metilpolisiloxanos conteniendo como mínimo un grupo  $-CH_2OH$  en posición final y un contenido en OH de un 1 - 8 % en peso.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como siloxano se emplean aquellos que en la molécula contienen 1 - 6 grupos de  $-CH_2-NH-(C_1-C_8)$ -alquilo o grupos -cicloalquilo y/o 1 - 6 grupos de  $-CH_2-OH$ .

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean simultáneamente aquellos productos de reacción que se obtienen por reacción de una mezcla de un 1 a 35 % en peso de polisiloxano y un 99,0 a 65 % en peso de poliisocianato a temperaturas entre 30 y 250°C.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean simultáneamente aquellos pro-

ductos de reacción que se obtienen por reacción de metilpolisiloxanos de cadena recta con grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}$  en posición final y un contenido en OH de un 1 - 8 % en peso, en cantidades de 1 - 35 % en peso y poliisocianatos tal y como se obtienen por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído, en cantidades de un 99 a 65 % en peso, a temperaturas de 45 a 150°C.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como poliisocianato se emplea el producto de fosgenación de condensados de anilina-formaldehído.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque adicionalmente se emplean simultáneamente ulteriores agentes desmoldeadores.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque adicionalmente se emplean simultáneamente compuestos con átomos de hidrógeno reactivo del peso molecular 62 - 10.000.

10ª.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados a base de poliisocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

12 NOV. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ACEBO Y CAJAL

p. p. Firmado: L. Gómez Fernández

