

3. A 77317
PATENTE DE INVENCION

Le A 15 430-Sp.

Int. Cl.: C 0 8 G 22/44

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS
CON PROPIEDADES AUTO-DESMOLDEADORAS.-

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

El presente procedimiento se refiere a la obten-
ción de materiales espumados con excelentes propiedades de
desmoldeamiento. Los materiales espumados a base de polii-
socianatos, por ejemplo, los materiales espumados de poliu-
retano con una piel exterior compacta y un núcleo celular,

5.

BAD ORIGINAL

5. tal y como se obtienen según el procedimiento de espumado en molde (publicaciones alemanas DAS 1.196.864 y 1.694.138 y patente francesa 1.559.325) son excelentemente adecuados para la fabricación en serie de elementos de construcción ligeros, tales como, por ejemplo, para la construcción de muebles, vehículos y viviendas, o bien como piezas moldeadas elásticas, tales como cojines, amortiguadores de golpes, suelas para zapatos.

10. Los cuerpos moldeados de poliuretano se obtienen llenando la mezcla de reacción espumable, que se compone de poliisocianatos, de compuestos, que llevan como mínimo dos átomos de hidrógeno que reaccionan con los isocianatos, y de aditivos, en herramientas moldeadoras cerradas, calentables, en las cuales se espuma y fuertemente comprimido - solidifica.

15. El material sintético llena exactamente la herramienta y reproduce exactamente las superficies del interior del molde.

20. Preferentemente se emplean herramientas de un material con una capacidad térmica lo más elevada posible y una conductibilidad térmica lo más alta posible, preferentemente de metal. Sin embargo, también es posible emplear otros materiales, tales como materiales sintéticos, vidrio, madera.

25. Para evitar, al desmoldear, una adhesión de la pieza de material sintético sobre las superficies de la herramienta se dota la herramienta de un agente separador. Como tales agentes separadores se emplean, por ejemplo, ceras, jabones o aceites. Estos agentes separadores forman una película delgada entre la superficie de la herramienta y la pieza de material sintético, que no se adhiere ni sobre la herramienta ni sobre el material sintético, y de esta manera permiten un fácil desmoldeo del material sintético fuera de la herramienta.

30.

- Para una producción en serie presenta este método distintas desventajas. En periodos regulares se ha de aplicar el agente separador. Durante este periodo de tiempo queda la herramienta fuera de servicio para la producción. Las grabaciones finas de la herramienta - tales como por ejemplo, una estructura de madera imitada o de grano de cuero - quedan con el tiempo recubiertas por los restos de agente de desmoldeo. La eliminación de estos residuos firmemente adheridos en las herramientas, frecuentemente de muchos contornos, solo es posible mediante grandes esfuerzos. Las piezas de material sintético quedan recubiertas de una delgada película de agente separador sobre la cual no se adhieren los sistemas de laca. Las piezas han de ser esmeriladas antes del lacado o bien ser decapadas con disolventes para lograr así una suficiente adhesión de la laca sobre el material sintético.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por la publicación alemana DOS 1.953.637 ya es conocido que se puede prescindir de una aplicación de un agente de separación en la herramienta si, con la mezcla de reacción espumable, se mezclan determinados aditivos (agentes de separación internos que le imprimen al material sintético terminado excelentes propiedades de separación de los moldes de metal con superficies impecables. Como tales aditivos se reconocen las sales, que contienen como mínimo 25 átomos de carbono de ácidos carboxílicos alifáticos, con aminas preferentemente primarias o aminas que contienen grupos amida o grupos éster.
- 20.
- 25.

- Por la publicación alemana DOS 2.121.670 se conoce un procedimiento para la obtención de materiales espumados mediante la espumación de una mezcla de reacción de poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrógeno reactivos, agua
- 30.

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

5.

a) sales conteniendo como mínimo 20 átomos de carbono alifáticos de ácidos carboxílicos alifáticos y aminas, en caso de conteniendo grupos amida y/o éster, y

b) aceites, grasas o ceras, naturales y/o sintéticos.

10.

Como estos aditivos producen una lubricación interna de la mezcla de material sintético le dan al material sintético, simultáneamente, excelentes propiedades de fluidez en la herramienta con más reducida formación de burbujas sobre la superficie del material sintético. Además, estos agentes de separación internos tienen un efecto antiestático y excelentes propiedades de separación, también en los moldes de metal con superficie fuertemente estructurada.

15.

Si bien según el procedimiento ya conocido se logran excelentes propiedades de separación en los materiales sintéticos de poliuretano duros, en la aplicación práctica se demuestra frecuentemente que, en la fabricación de materiales espumados de poliuretano elastómeros, por espumación en molde, el efecto separador de los agentes de separación internos conocidos no siempre resulta aún satisfactorio.

20.

Existía por lo tanto el cometido de hallar tales agentes de separación internos que, en la fabricación de materiales espumados de poliuretano elastómeros con núcleo celular y piel exterior compacta, produjesen también propiedades de separación excelentes.

25.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los productos de reacción de ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos grasos de cadena larga o bien ésteres de ácido graso,

30.

5. conteniendo grupos carboxilo, con polisiloxanos, conteniendo grupos $-CH_2OH$, solos o en combinación con ulteriores agentes de separación o bien sistemas de separación, producen excelentes efectos de separación en la fabricación de material espumado mediante espumación en molde y que, además, aportan buenas propiedades de separación en los materiales espumados elastómeros.

10. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados con propiedades auto-separadoras mediante la espumación de una mezcla de reacción de poliisocianatos, compuestos orgánicos, conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos, del peso molecular 62 a 10.000, agua y/o agentes de propulsión orgánicos, agentes de separación internos y, en caso, ulteriores aditivos, en un molde cerrado, caracterizado porque como agente de separación interno se emplean productos de reacción de polisiloxanos, conteniendo grupos $-CH_2OH$, con ácidos mono- y/o policarboxílicos.

15. El efecto separador se enjuicia subjetivamente mediante abertura manual de un molde adecuado y desmoldeado de la placa de material espumado comenzada a espumar (20 x 20 x 1). Las fuerzas de desmoldeamiento, que se han de aplicar en los materiales espumados aprestados con los productos de reacción de la presente invención, se encuentran considerablemente por debajo de las de los mismos materiales espumados en los cuales la mezcla de reacción se espumó sin la adición de estos aditivos.

20. Como componente de partida a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y hetero-

- cíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilen-diisocianato, 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 (publicación alemana DAS 1.202.785, 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 478.430 y 848.671, arilpoliisocianatos perclororados, tal y como se describen en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007, diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la publicación de la solicitud de patente holandesa 7.102.524, poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen 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, poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo,

5. en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados según la patente alemana 1.230.778, poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 723.640, poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente británica 956.474 y 10. 1.072.956, en la patente US 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.

15. También es posible emplear los residuos de destilación que llevan grupos isocianato que se obtienen en la obtención 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.

20. Por regla general tienen preferencia los poliisocianatos de fácil obtención industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros (TDI), los polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y poliisocianatos que contienen grupos carbodilimida, grupos uretano, grupos alófanato, grupos isocianurato, grupos úrea o biuret ("poliisocianatos modificados").

30. Componentes de partida a emplear según la presente invención son además los compuestos orgánicos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con relación a los

- isocianatos, con un peso molecular por regla general de 62 - 10.000. Entre estos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos con dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos con el peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1000 a 6000, por ejemplo, poliésteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteramidas que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

- Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estar insaturados. Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trime-lítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, tales como ácido oléico, en caso dado

- en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandi-(1,6), octandi-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandi-(1,3), glicerina, trimetilolpropano, hexantri-(1,2,6), butantri-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinina, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, poli-propilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaprónico.

- También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahydrofurano, óxido estirénico o epoclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a 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'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo,

en las publicaciones alemana DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliésteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéster) de grupos OH primarios.

5. Asimismo son adecuados los poliésteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliésteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.
- 10.

De entre los politioéteres 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

15. co-componentes se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

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

- 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-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato o fosgeno.
- 25.

- Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e
- 30.

insaturados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados o insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

5. Según la presente invención también se pueden emplear los compuestos polihidroxiclicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, fécula. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

10. Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

20. Según la presente invención se pueden emplear el agua y sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de propulsión. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, metanol, etanol, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilénico, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, además, butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que a las temperaturas superiores a la temperatura de ambiente se descompongan bajo di-

25.

30.

sociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos, tales como nitrilo del ácido azoisobutírico. Otros ejemplos de agentes de propulsión, así como detalles sobre el empleo de agentes de propulsión, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

5.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida,

10.

por ejemplo, aminas terciarias, tales como 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-piperazina, N,N-

15.

dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-di-metilimidazol, 2-metilimidazol, tetrametilguanidina.

20.

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

25.

Como catalizadores entran además en consideración las silaaminas 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-disiloxano.

30.

5. Como catalizadores entran asimismo en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos además, los hidróxidos alcalinos, tales como fenolatos sódicos o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores también se pueden emplear las hexahidrotiazinas.

Según la presente invención se pueden utilizar como catalizadores también los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos del estaño.

10. Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales del 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 dialquilestannosas de ácidos carboxílicos, tales como diacetato dibutilestannoso, dilaurato dibutilestannoso, maleato dibutilestannoso o diacetato dioctilestannoso.

15. Otros representantes de 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 Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

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

25. Según la presente invención también se pueden emplear aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores

30.

5. de la espuma). Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de nectos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléico o dietilnolamina ácido esteárico. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

10.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los polietersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2.764.565.

15.

Según la presente invención se pueden emplear además simultáneamente retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en si conocida, tal como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes o agentes inhibidores de la inflamación de clase en si conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato o fosfato o polifosfato amónico, además, estabilizadores contra envejecimiento y los agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga, tal como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

20.

25.

30.

Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos a em-

5. plear en caso dado simultáneamente según la presente invención, así como estabilizadores de la espuma, reguladores de las células, retardadores de la espuma, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como de sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático y detalles sobre el empleo y modo de actuación de estos aditivos se describen en Kunststoff-Handbuch tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

10. La espumación se efectúa según la presente invención, en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo moldeado. La espumación en molde se puede realizar aquí de manera que la pieza moldeada muestre estructura celular en su superficie, pero también se puede realizar de manera que la pieza moldeada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención 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 también se puede trabajar introduciendo en el molde mas mezcla de reacción espumable a la que es necesario para rellenar el interior del molde con material espumado. En este último de los casos se trabaja con así llamado "overcharging". El trabajar de esta manera se conoce, por ejemplo, por la patente US 3.173.490 ó por la patente US 3.182.104.

15.

20.

25.

30.

Según la presente invención también se pueden fabricar materiales espumados endurecedores en frío (véase la patente británica 1.162.517, publicación alemana DOS 2.153.086).

5.

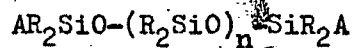
En la espumación en molde se pueden emplear adicionalmente también los agentes de separación en sí conocidos.

Según la presente invención se emplean, al mismo tiempo, los productos de reacción de polisiloxanos que llevan grupos -CH₂-OH son en sí conocidos (véase DAS 1 122698). Según la presente invención son especialmente adecuados aquellos polisiloxanos que contienen 1 a 6, preferentemente 2, grupos -CH₂-OH en la molécula.

10.

Según la presente invención entran preferentemente en consideración aquellos polisiloxanos para los que se puede indicar la siguiente fórmula idealizada:

15.



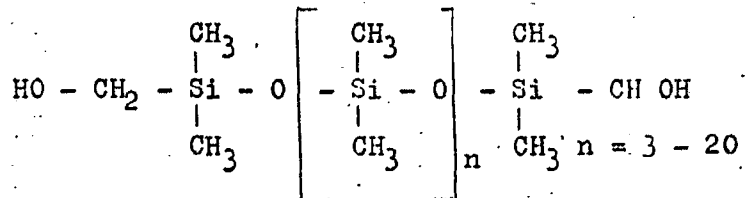
donde n tiene el valor de 1 - 100, preferentemente de 3 a 20, R significa metilo y/o fenilo y A significa un grupo -CH₂-OH.

20.

Con preferencia se emplean aquellos tipos de polisiloxano de cadena recta de la clase indicada que son líquidos, especialmente aquellos en los cuales R significa metilo.

Han demostrado ser especialmente buenos, en su empleo, los metilpolisiloxanos lineales, por ejemplo, de la fórmula general indicada, que como mínimo contienen un grupo -CH₂OH en la molécula y un 2 - 8 % en peso de OH, por ejemplo:

25.



30.

La obtención de los polisiloxanos conteniendo gru-

pos $-\text{CH}_2-\text{OH}$ es conocida (véase las patentes US 3.481.963 y 3.442.925).

5. Para la reacción con los polisiloxanos arriba mencionados son adecuados, en principio, todos los ácidos mono- y/o policarboxílicos en si conocidos o sus anhídridos, con preferencia, sin embargo, los ácidos grasos en si conocidos.

10. Como la reacción se efectúa bajo condiciones de esterificación, bajo las cuales la reacción de la mezcla, originalmente de dos fases, de polisiloxano y ácido graso conduce a un producto de reacción homogéneo, se forman probablemente productos de reacción esencialmente en forma de éster.

15. Como ácidos grasos se emplean preferentemente los ácidos grasos de cadena larga con 8 a 40 átomos de carbono, especialmente con 12 a 20 átomos de carbono. Si bien se pueden emplear ácidos di- y policarboxílicos naturales o sintéticos han demostrado ser los más adecuados los ácidos monocarboxílicos naturales o bien las mezclas de ácidos grasos naturales, tales como, por ejemplo, ácido abietínico, ácido palmítico, ácido estearínico, ácido oléico, ácido elaidínico, ácido linólico, ácido ricinólico, ácido linolénico o también las mezclas de ácidos grasos obtenibles industrialmente, tales como ácido graso de aceite de esperma, ácido graso de hígado, ácido graso de sebo, ácido graso de aceite de soja, 20. ácido graso de palma, ácido graso de cacahuete, ácido graso taloléico, etc. Tienen preferencia los ácidos grasos o bien las mezclas de ácidos grasos líquidos a temperatura ambiente.

25. Como ésteres de ácido graso que contienen grupos carboxilo adecuados son de mencionar los oligoésteres o bien 30. poliésteres del ácido ricinólico, o bien los ésteres del ácido

- ricinólico y los ácidos grasos antes mencionados. Asimismo son de mencionar aquí también los ésteres de ácido graso que contienen grupos carboxilo, tal y como se obtienen por co-condensación de los ácidos grasos arriba mencionados con polioles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita o sorbita y similares y ácidos policarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaínico, ácido tartárico, ácido cítrico, etc. Tienen preferencia aquellos ésteres de ácido graso que contienen grupos carboxilo que se obtienen por co-condensación de los ácidos grasos de cadena larga arriba mencionados con pentaeritrita y ácido adípico.

5. En grado especial son, sin embargo, adecuados los productos de reacción de los polisiloxanos que contienen grupos $-CH_2-OH$ con los ácidos grasos de cadena larga arriba mencionados, especialmente ácido oléico o mezclas de ácidos grasos que contienen ácido oléico.

10. En estos productos de reacción están como mínimo uno, preferentemente dos, de los grupos $-CH_2OH$ del polisiloxano esterificados con el ácido graso.

15. Además de los productos de reacción descritos de los polisiloxanos que contienen grupos $-CH_2OH$ preferentemente con ácidos monocarboxílicos con más de 8 átomos de carbono, especialmente ácidos grasos de cadena larga, se han acreditado sin embargo como agentes de separación los productos de reacción en forma de éster de estos polisiloxanos con ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos o bien sus anhídridos.

20. Estos agentes de separación representan, por lo tan-

- to, ésteres de los polisiloxanos, que contienen grupos $-CH_2OH$; con ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos. Aquí está como mínimo esterificado uno de los grupos $-CH_2OH$ del polisiloxano con el ácido dicarboxílico. Si bien
5. en los productos de reacción de los polisiloxanos mencionados con los ácidos policarboxílicos naturalmente pueden estar contenidos en cierto margen también oligo- o poliésteres, se tenderá a que por grupo $-CH_2OH$ del polisiloxano en cada caso se haga reaccionar solo una molécula del ácido poli- o bien
10. dicarboxílico de manera que el éster que se forme contenga grupos carboxilo en posición final.

- Probablemente se deba a la presencia de estos grupos carboxilo el que los productos de reacción constituidos en forma de ésteres, como descrito se disuelven bien en
15. la mayoría de los poliéteres o bien mezclas de poliéteres empleados en la fabricación de materiales espumados, con lo que se logra una ventaja en la técnica del procedimiento, ya que tales agentes de separación ahora ya no tienden a la separación de fases, es decir, que tienen buena compatibilidad.

20. Como ácidos policarboxílicos son preferentemente adecuados los ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con 2 a 10 átomos de carbono, especialmente los ácidos metilbencenodicarboxílicos o sus anhídridos, y sus derivados hidrogenados en el núcleo, los ácidos bencenodicarboxílicos o bien sus anhídridos y sus derivados hidrogenados en el núcleo, el ácido sebacínico, ácido subérico, ácido adípico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido itacoico o bien sus anhídridos, siendo especialmente adecuados, debido a su buena reactividad, el ácido maléico o bien su anhídrido.
- 25.
- 30.

5. Son de destacar aquellos productos de reacción en los cuales un 50 a 100 % de los grupos CH_2OH contenidos en el polisiloxano están presentes como semiésteres del ácido málico, ya que con una buena obtención de los mismos en la espumación muestran buena compatibilidad con el poliéter (solubilidad) y un buen comportamiento separador.

10. Los agentes de separación internos, según la presente invención, se pueden emplear solos o en mezcla entre si, y/o en mezcla con otros agentes de separación, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1.953.637 y 2.121.670.

15. Los productos de reacción a emplear según la presente invención como agentes de separación se pueden agregar como tales a los componentes de partida empleados para la fabricación del material espumado, por ejemplo, al poliisocianato y/o también al poliol. Con respecto a la cantidad total de la mezcla de reacción se emplea un 0,3 a 30 % en peso, preferentemente un 1 - 10 % en peso de los nuevos agentes separadores.

20. Naturalmente se pueden emplear en las recetas del material espumado ulteriores agentes de separación o sistemas de agentes de separación, por ejemplo, aquellos que se describen en las publicaciones alemanas DAS 1.953.637, 2.307.589, 2.356.692 o en la patente belga 782.942, por ejemplo, la sal de ácido oléico o de ácido graso taloléico de la amina, que contiene grupos amida, que se obtiene por reacción de N-dimetilaminopropilamina con ácido oléico o ácido graso taloléico.

30. Los componentes de reacción se hacen reaccionar, según la presente invención, según el procedimiento en si

5. conocido de una sola etapa, el procedimiento de prepolímero ó el procedimiento de semiprepolímero, empleándose frecuentemente de instalaciones de máquinas, por ejemplo, de aquellas que se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre las instalaciones de elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

10. Los productos del procedimiento se pueden emplear, en su graduación dura, para la obtención de piezas de muebles, piezas de carrocerías de vehículos, aparatos industriales y elementos de construcción, así como, en graduación semidura a blanda, para la obtención de tapizados de seguridad en la construcción de automóviles, suelas de zapatos elásticas, amortiguadores de golpes, etc.

15. A continuación se describe en procedimiento de la presente invención en forma de ejemplos. Las partes indicadas son partes en peso, siempre que no se indique otra cosa. Las indicaciones de porcentos representan % en peso.

20. Ejemplos

Preparación de los productos de reacción a emplear como "agentes de separación" internos:

25. A. Un polidimetilsiloxano lineal, con dos grupos $-CH_2OH$ en posición final y un contenido de aproximadamente un 6 % de OH, se agita, en cantidades de 565 partes, con 570 partes de ácido oléico industrial durante 1 hora a 100°C después durante 24 horas a 120°C en el separador de agua. Después de este periodo de tiempo ha terminado la separación de agua y

30. la mezcla originalmente difásica se ha vuelto homogénea, pu-

diéndose emplear el material así obtenido directamente como agente de separación.

5. B. Se trabaja según A. En lugar de un polisiloxano con un contenido en OH de aproximadamente un 6 % en peso, se emplean sin embargo, 1130 partes de un polisiloxano de constitución análoga con un contenido en OH de aproximadamente un 3 % en peso. En este caso se agita con un agitador de turbina de trabajo intenso.

10. C. Se esterifican 136 partes (aproximadamente 1 mol) de pentaeritrita con 850 partes (aproximadamente 3 moles) de ácido oléico a 140°C. Después de haberse separado aproximadamente un 70 % en peso de la cantidad teórica de agua se agregan aún 146 partes (aproximadamente 1 mol) de ácido adípico, des-

15. pués se sigue esterificando hasta que no se presente más separación de agua. Al éster de ácido oléico, conteniendo grupos carboxilo, así obtenido se le agregan ahora, a 100°C, 560 partes del polisiloxano empleado en A y se hace reaccionar como en A hasta que la mezcla, después de unas 24 horas, se haya vuelto homogénea.

20. D. Se trabaja según A, pero en lugar de ácido oléico se emplean 590 partes de ácido graso taloléico.

E. Se trabaja según A, pero en lugar de ácido oléico se emplean 600 partes de ácido ricinólico.

25. F. 1200 partes de ácido ricinólico se agitan, a 140°C, durante 12 horas en vacío a la trompa de agua con lo que, bajo disociación de agua, se forma el éster de ácido ricinólico. A 100°C se agregan aún 500 partes del polisiloxano empleado bajo A y se sigue trabajando como indicado en A. El producto de reacción homogéneo obtenido se puede emplear como agente de separación.

30.

5. G. 183 partes del polisiloxano empleado en A se hier-
ven en xileno con 50 partes de ácido adípico, en el separa-
dor de agua, hasta terminar dicha separación de agua. Después
se separa el xileno por destilación. Queda una sustancia
oleginosa que se emplea como agente de separación interno; el
espectro infrarrojo muestran una clara banda éster.

10. H. 216 partes del polisiloxano empleado en A se hier-
ven durante 10 horas bajo reflujo en 300 partes de acetato de
etilo con 80 partes de anhídrido maléico. Todo lo líquido se
separa por destilación a 80°C en vacío a la trompa de agua.
Queda un aceite que, en el espectro infrarrojo, muestra la
banda éster y se puede emplear como agente de separación.

15. Contrario al polisiloxano de partida se disuelve claramente
en un poliéter del peso molecular de 4000 aproximadamente, que
se obtiene adicionando a propilenglicol primeramente (referi-
do al peso total) un 80 % de óxido propilénico y después un
20 % de óxido etilénico bajo catálisis alcalina, según el ac-
tual estado de la técnica; el índice OH del poliéter asciende
entonces aproximadamente a 28.

20. I. Se trabaja según H, solo que se emplean 60 partes
de anhídrido maléico. Si bien aquí solo aproximadamente un
75 % de los grupos OH del polisiloxano se transformaron en
grupo éster, el producto de reacción obtenido es asimismo so-
luble en el mencionado poliéter y se puede emplear como agen-
te de separación interno.

25. Ejemplo 1

30. 100 partes en peso de una mezcla de polirol del ín-
dice OH 203 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de
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 propi-

lénico y un 20 % de óxido etilénico a propilenglicol, y 20 partes en peso de un poliéster del índice OH 32, que se ha obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, y

5. 14 partes en peso de butandiol-1,4
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 partes en peso de agua

10. 4 partes en peso de monofluortriclorometano
2 partes en peso de cloruro metilénico
6 partes en peso de "agente de separación interno" A
se hacen reaccionar con 64 partes en peso de un semiprepolímero, que contiene grupos OH, que se ha 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 %.

15. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado y calentado. La temperatura de este molde asciende a 60°C.

20. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y fragua después de otros 10 segundos.

25. La pieza moldeada se puede desmoldear del molde de aluminio empleado después de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.

30.

Ejemplo 2

Se emplean 100 partes en peso de una mezcla de poli-
liol del índice OH 205 y una viscosidad de 950 cP a 25°C com-
puesta de

5. 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 propi-
lénico y 20 % de óxido etilénico a propilenglicol, y
20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32 que se ha
obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propi-
lénico y 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, además
10. 14 partes en peso de butandiol-1,4
1 parte en peso de etilenglicol
0,6 partes en peso de trietilendiamina
0,06 partes en peso de laurato de estaño (IV) dibutílico
15. 0,1 partes en peso de agua
4 partes en peso de monofluorotriclorometano
2 partes en peso de cloruro metilénico
3 partes en peso de "agente de separación interno" A,
así como
20. 58 partes en peso de una mezcla de isocianato, compuesta de
43 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-
4,4'-diisocianato que se ha licueficado por una proporción
de un 15 % de uretonimina y que tiene un contenido de un
30 % de NCO, además 14 partes en peso de un producto de reac-
ción que se ha obtenido por reacción de 70 partes en peso del
25. poliisocianato antes descrito con 30 partes en peso de un poli-
dimetilsiloxano lineal con dos grupos $-CH_2-OH$ en posición fi-
nal y un contenido de aproximadamente un 6 % de OH, ascen-
diendo el contenido en NCO del producto de reacción a un
30. 16%. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan

con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en cada caso en un molde de acero y de aluminio cerrados, calentados.

Las temperaturas de estos moldes asciende a 60°C.

5. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 6 segundos y fragua después de otros 8 segundos.

Las piezas moldeadas se pueden extraer después de tres minutos, sin que se adhieran, tanto del molde de aluminio como también del de acero. Las piezas moldeadas tienen un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.

10.

Ejemplo 3

15.

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

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 a propilenglicol, y

20.

20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, que ha sido obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, así como

25.

14 partes en peso de butandiol-1,4

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 partes en peso de agua

4 partes en peso de monofluortriclorometano

30.

2 partes en peso de cloruro metilénico

- 6 partes en peso de "agente de separación interno" "
- 69 partes en peso de una mezcla de isocianato, compuesta de 52 partes en peso de semiprepolímero que se ha 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
5. 17 partes en peso de un producto de reacción, que se ha obtenido por reacción de 70 partes en peso de poliisocianato, que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído, con 30 partes en peso de un polidimetilsiloxano lineal con dos grupos $-CH_2OH$ en posición final y un contenido de un 6 % aproximadamente de OH. El contenido en NCO del producto de reacción asciende a un 17,4 %. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde níquel cerrado, calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.
10. La mezcla de material espumado comienza a espumar después de 9 segundos y fragua después de otros 10 segundos.
15. La pieza moldeada se puede retirar del molde de níquel empleado después de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm^3 y un espesor de material de 10 mm con zonas marginales macizas en ambos lados.
20. Ejemplo 4
25. Se emplean 100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de
30. 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 propi-

- lénico y un 20 % de óxido etilénico a propilenglicol, y 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, que ha sido obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, así como
5. 14 partes en peso de butandiol-1,4
1 parte en peso de etilenglicol
0,6 partes en peso de trietilendiamina
0,06 partes en peso de Laurato de estaño (IV) dibutílico
10. 0,1 partes en peso de agua
4 partes en peso de monofluortriclorometano
2 partes en peso de cloruro metilénico
3 partes en peso de "agente de separación interno" B
65 partes en peso de una mezcla de isocianato, compuesta de 49 partes en peso de un semiprepolímero que se ha 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 16 partes en peso de un producto de reacción de 70 partes en peso de poliisocianato, que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y 30 partes en peso de éster de ácido graso, obtenido de 2,5 moles de pentaeritrita, 1 mol de ácido adípico y 5 moles de ácido oléico.
20. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura del este molde es de 60°C.
25. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y ha fraguado después de otros
- 30.

10 segundos.

La pieza moldeada se puede desmoldear del molde de aluminio empleado después de 3 minutos sin que se adhiera.

5. La pieza tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.

Ejemplo 5

10. Se emplean 100 partes en peso de una mezcla de polioli del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de

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 a propilenglicol, y

15. 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, que se obtuvo por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, así como

14 partes en peso de butandiol-1,4

1 parte en peso de etilenglicol

20. 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

4 partes en peso de monofluortriclorometano

2 partes en peso de cloruro metilénico

25. 6 partes en peso de "agente de separación interno" C

y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato, que está líquido por un contenido de un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30 %.

30.

La mezcla de polioli y el agente de propulsión se

mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.

5. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y fragua después de otros 10 segundos.

La pieza moldeada se puede retirar del molde de aluminio empleado después de 3 minutos, sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con zonas marginales macizas en ambos lados.

10.

Ejemplo 6

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

15. 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 13 % de óxido etilénico a propilenglicol, y

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

20. 14 partes en peso de butandiol-1,4

1 parte en peso de etilenglicol

0,6 partes en peso de trietilendiamina

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

25. 0,1 partes en peso de agua

4 partes en peso de monofluorotriclorometano

2 partes en peso de cloruro metilénico

6 partes en peso de "agente de separación interno" D

30. y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato que está líquido por un contenido

de un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30 %.

5. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura del este molde es de 60°C.

10. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y ha fraguado después de otros 10 segundos.

15. La pieza moldeada se puede desmoldear del molde de aluminio empleado después de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.

Ejemplo 7

20. Se emplean 100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de

25. 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 a propilenglicol, y 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, que se obtuvo por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, así como

30. 14 partes en peso de butandiol-1,4
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 partes en peso de agua
4 partes en peso de monofluortriclorometano
2 partes en peso de cloruro metilénico
6 partes en peso de "agente de separación interno" E
5. y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetan-4,4'-diisocianato, que está líquido por un contenido de un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30%.

10. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.

La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y fragua después de otros 10 segundos.

15. La pieza moldeada se puede retirar del molde de aluminio empleado después de 3 minutos, sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con zonas marginales macizas en ambos lados.

Ejemplo 8

20. Se hacen reaccionar: 100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de
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 13 % de óxido etilénico a propilenglicol, y
25. 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, que ha sido obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, y
14 partes en peso de butandiol-1,4
30. 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 partes en peso de agua
4 partes en peso de monofluortriclorometano
5. 2 partes en peso de cloruro metilénico
6 partes en peso de "agente de separación interno" F
y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilme-
tan-4,4'-diisocianato que está líquido por un contenido de
un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un
10. 30 %.

La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura del este molde es de 60°C.

15. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y ha fraguado después de otros 10 segundos.

La pieza moldeada se puede desmoldear del molde de aluminio empleado después de 3 minutos sin que se adhiera.

20. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.

Ejemplo 9

25. Se emplean 100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de

70 partes en peso de un poliéster 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 a propilenglicol, y

30. 20 partes en peso de un poliéster del índice OH 32, que se obtu-

- vo por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, así como
- 14 partes en peso de butandiol-1,4
- 1 parte en peso de etilenglicol
5. 1 parte en peso de trietilendiamina
- 0,08 partes en peso de laurato de estaño (IV) dibutílico
- 0,1 partes en peso de agua
- 4 partes en peso de monofluortriclorometano
- 2 partes en peso de cloruro metilénico
10. 6 partes en peso de "agente de separación interno" G y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmelitan-,4'4'-diisocianato, que está líquido por un contenido de un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30%.

15. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.

20. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y fragua después de otros 10 segundos.

La pieza moldeada se puede retirar del molde de aluminio empleado después de 3 minutos, sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con zonas marginales macizas en ambos lados.

25.

Ejemplo 10

Se hacen reaccionar: 100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 205 y una viscosidad de 25°C de 950 cP, compuesta de

30. 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 13 % de óxido etilénico a propilenglicol, y 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 3^o, que ha sido obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, y
5. 14 partes en peso de butandiol-1,4
1 parte en peso de etilenglicol
1 parte en peso de trietilendiamina
0,08 partes en peso de laurato de estaño (IV) dibutílico
10. 0,1 partes en peso de agua
4 partes en peso de monodluortriclorometano
2 partes en peso de cloruro metilénico
6 partes en peso de "agente de separación interno" H
y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmethan-4,4'-diisocianato que está líquido por un contenido de un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30%.
15. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se llena en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura del este molde es de 60°C.
20. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 9 segundos y ha fraguado después de otros 10 segundos.
25. La pieza moldeada se puede desmoldear del molde de aluminio empleado después de 3 minutos sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados.
- Ejemplo 11
30. Se emplean 100 partes en peso de una mezcla de po-

- liol del índice OH 205 y una viscosidad a 25°C de 950 cP, compuesta de
- 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 a propileoglicol, y
5. 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 32, que se obtuvo por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a trimetilolpropano, así como 14 partes en peso de butandiol-1,4
10. 1 parte en peso de etilenglicol
1 parte en peso de trietilendiamina
0,08 partes en peso de laurato de estaño (IV) dibutílico
0,1 partes en peso de agua
4 partes en peso de monofluorotriclorometano
15. 2 partes en peso de cloruro metilénico
6 partes en peso de "agente de separación interno" I y 51 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmelan-4,4'-diisocianato, que está líquido por un contenido de un 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30%.
20. La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se lleva en un molde de aluminio cerrado, calentado. La temperatura de este molde es de 60°C.
- La mezcla de material sintético comienza a espumar
25. después de 9 segundos y fragua después de otros 10 segundos.
- La pieza moldeada se puede retirar del molde aluminio empleado después de 3 minutos, sin que se adhiera. La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con zonas marginales macizas en ambos lados.
- 30.

Ejemplo 12

Se emplean: 100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 530 y una viscosidad a 25°C de 1430 cP, compuesta de

5. 50 partes en peso de un poliéter del índice OH 850, que se ha obtenido por adición de 1 mol de óxido propilénico a 1 mol de trimetilolpropano, y
- 40 partes en peso de un poliéter del índice OH 46, que se ha obtenido por adición de una mezcla de un 87 % de óxido propilénico y un 13 % de óxido etilénico a una mezcla de trimetilolpropano y propilenglicol, además
10. 2 partes en peso de estabilizador de silicona (productos comercial)
- 3 partes en peso de dimetilbencilamina
15. 0,9 partes en peso de tetrametilguanidina
- 0,2 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %
- 6 partes en peso de éster de paisilón-ácido oléico, según el ejemplo B
- 12 partes en peso de monofluortriclorometano
20. así como 141 partes en peso de un poliisocianato, que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y que tiene una viscosidad a 25°C de 90 cP y un contenido en NCO de un 31 %.

25. La mezcla de poliol, el agente de propulsión y el isocianato se mezclan mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se introduce en un molde de metal cerrado, calentado. La temperatura del molde asciende a 60°C.

30. La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 15 segundos y fragua después de otros 13 segundos. La pieza moldeada se desmoldea después de 5 minutos. Durante

5. esto se miden exactamente las fuerzas de desmoldeo. Las fuerzas de desmoldeo específicas se encuentran entre 0,1 y 0,3 kp/cm^2 . La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto total de $0,40 \text{ g/cm}^3$ y un espesor de material de 10 mm con una zona marginal maciza en ambos lados. El módulo E del material se encuentra en 10.000 kp/cm^2 .

Ejemplo 13

10. Se procede como en el ejemplo 12, sólo que en lugar del isocianato se emplea una mezcla de isocianato compuesta de 122 partes en peso de un poliisocianato que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y que tiene una viscosidad de 90 cP a 25°C y un contenido en NCO de un 31 % y 18 partes en peso de un semiprepolímero de 70 partes en peso del poliisocianato arriba descrito y 30 % en peso de un polimetilsiloxano difuncional que en la posición final contiene, en cada caso, un grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ y muestra un contenido en OH de aproximadamente un 6 %.
- 15.

20. Las fuerzas de desmoldeamiento específicas en la herramienta metálica del ejemplo, una de cuyas mitades es de aluminio y la otra de galvano-níquel, se encuentran por debajo de $0,1 \text{ kp/cm}^2$.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de diciembre de 1973, bajo el número P 23 63 452.8; acogiéndose por lo tanto a los
- 30.

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 CON PROPIEDADES AUTO-DESMOLDEADORAS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados con propiedades auto-desmoldeadoras, mediante espumación de una mezcla de poliisocianatos, compuestos orgánicos, como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos, del peso molecular 62 a 10.000, agua y/o agentes de propulsión orgánicos, agentes de separación internos y, en caso dado, ulteriores aditivos, en un molde cerrado, caracterizado porque como agente de separación interno se emplean productos de reacción de polisiloxanos que contienen grupos $-CH_2OH$ con ácidos mono- y/o policarboxílicos.

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los productos de reacción de polisiloxanos que llevan grupos $-CH_2OH$ y ácidos monocarboxílicos.

20.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como ácidos monocarboxílicos se emplean ácidos grasos con 12 a 20 átomos de carbono.

25.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como ácidos grasos se emplean ácido oléico, ácido linólico, ácido ricinólico o bien las mezclas industriales en las cuales están contenidos estos ácidos.

30.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido policarboxílico se emplea ácido maléico o su anhídrido.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque para la obtención de los productos de reacción se emplean polidimetilsiloxanos lineales con grupos $-CH_2OH$ finales y contenidos en OH de un 2 - 8 % en peso.

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

10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como poliisocianato se emplean poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida.

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como poliisocianato se emplean productos de reacción que llevan grupos isocianato de poliisocianatos monómeros con dioles y/o trioles que tiene un peso molecular de 62 a 5000.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque adicionalmente se emplean ulteriores agentes de separación.

20. 11.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados con propiedades auto-desmoldeadoras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 DIC. 1974

25. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

