



434,278

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 511-Sp.

Int. Cl. C08J // C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de materiales espumados en moldes.

=====

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 desmoldeadoras. Los materiales espumados a base de poliisocianato, por ejemplo, los materiales espumados de poliuretano con una piel exte



rior tensa y un núcleo celular, tal y como se obtienen según el método del espumado en molde, (publicación alemana DAS 1.196.864 y la patente francesa 1.559.325) son excelentemente adecuados para la fabricación en serie de elementos ligeros de construcción, tales como, por ejemplo, para la construcción de muebles, vehículos, edificios.

5

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.

10

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.

15

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.

20

25

30



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 grabado 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 mediante 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

- 5 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.

10 Como estos aditivos producen una lubricación interior de la mezcla de material sintético, le imprimen al material sintético simultaneamente 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.

15 Si bien según los procedimientos ya conocidos se logran excelentes efectos de separación con tipos de material sintéticos duros, se aprecia frecuentemente en la aplicación práctica de que los ésteres de ácidos grasos superiores o también sus ésteres mixtos, empleados como aceites o ceras sintéticas, unas propiedades de desmoldeo aún insuficientes cuando se hayan de obtener materiales sintéticos espumados elastómeros especiales.

20

25 Existía por lo tanto el cometido de hallar tales agentes de desmoldeo internos que, en la fabricación de materiales espumados de poliuretano con nucleo celular y piel exterior compacta, que tengan caracter elastómero, diesen asimismo propiedades de desmoldeo excelentes.

30 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los productos de reacción de ácido ricinoleico con ácidos grasos de cadena larga solos o en combinación con otros agentes de sepa-



5 ración o sistemas de, agentes de separación dan excelentes efectos de separación en la fabricación de materiales espumados por espumado en moldes y que, además, aportan excelentes propiedades de desmoldeo en materiales sintéticos espumados elastómeros.

10 El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de materiales espumados en moldes, con propiedades autodesmoldeadoras, por la espumación de una mezcla de reacción de poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrógeno reactivos con pesos moleculares de 62 - 10 000, agua y/o agentes de propulsión orgánicos y en caso dado ulteriores aditivos, caracterizado porque como agente de separación se emplean simultaneamente productos de reacción en forma de ésteres de 0,8 - 4 moles de ácido ricinoleico y 1 mol de ácidos grasos de cadena larga.

15 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.

20 En los materiales espumados del procedimiento de la presente invención se trata, en primer lugar, de los materiales espumados de poliuretano espumado en moldes en si conocidos. Los agentes de desmoldeo de la presente invención se pueden emplear, sin embargo, con igual centaja en la fabricación de otros materiales espumados en moldes a base de poliisocianatos, tal y como se obtienen de poliisocianatos solos

25

30



o con el empleo de compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, tales como, por ejemplo, espumas de policarbodiimida, poliisocianurato, poliúrea, polibiuret o poliamida, tipos mixtos o demás espumas a base de poliisocianatos.

5

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. Siefgin 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-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, 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, polifenil-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 como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, los

10

15

20

25

30



diisocianatos, tal y como se describen en la patente americana 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 holandesa 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 describe por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente 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 describen en la patente alemana 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, los poliisocianatos obtenidos por 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



5 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-poliimeten-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos isocianato, grupo isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

10 Para la obtención de las espumas elásticas, semiduras, que reivindican un interés especial dentro del marco de la presente invención, se emplean en el procedimiento de la presente invención con especial preferencia los diisocianatos aromáticos modificados, especialmente, los derivados del 15 4,4'-difenilmetanodisocianato.

Ejemplos de tales poliisocianatos especialmente preferentes son el 4,4'-difenilmetano-diisocianato licueficado por carbodiimidación parcial o 4,4'-difenilmetano-diisocianato "licueficado" obtenible por reacción de 1 mol de 4,4'-difenilmetano-diisocianato con aproximadamente 0,1 - 0,3 moles de di- ó polipropilenglicol con un peso molecular máximo de 20 700.

Componentes de partida a emplear según la presente invención para la obtención de los materiales espumados son, 25 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 compuestos polihidroxílicos, especialmente los compues 30



tos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aque-
llos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a
6.000, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, politioésteres,
5 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. Los mencionados compues-
tos polihidroxílicos de alto peso molecular se emplean en el
procedimiento de la presente invención frecuentemente, en for-
10 ma ventajosa, en mezcla con hasta 95, preferentemente hasta
50 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos po-
lihidroxílicos, de polioles de bajo peso molecular con un pe-
so molecular dentro del margen de 62 - 200. Tales polioles
de bajo peso molecular, son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-
15 propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol,
1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dietilenglicol, trietilengli-
col, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol,
glicerina, trimetilolpropano, y similares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que en-
20 tran en consideración, son, por ejemplo, los productos de
reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalen-
tes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos
carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para
la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar
25 de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspon-
dientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspon-
dientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes infe-
riores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser
de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o hetero-
30 cíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por



átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

5 ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometiléntetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso
10 dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, 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),
15 butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en proporción final. También los
20 poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido *W*-hidroxica-proico, puede ser utilizados. Los alcoholes polivalentes de bajo peso molecular arriba mencionado se pueden emplear también como tales.

También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo,
30 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, óxi-
do propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido es-
tirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en
5 presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso
dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de inicia-
ción 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,
10 anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la pre-
sente invención también entran en consideración los poliéter-
res de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las
publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuente-
mente se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran
15 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 po-
límero de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por
polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de po-
20 liéteres (patentes americanas 3.383.351, 3.523.093, 3.110.
695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos
que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especial-
mente los productos de condensación de tiodiglicol consigo
25 mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formal-
dehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los
co-componentes se trata en los productos de politioéteres
mixtos, ésteres de politioéter, esteramidas de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo
30 los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como



dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

5 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.

10 Entre las poliésteremidas 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.

15 También se pueden emplear los compuestos polihidroxicos 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 alquilénicos con resinas de fenol-formaldehido o también con resinas de úrea-formaldehido.

20 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, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Mün

5

10

15

20

25

30



chen, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

5 Para la obtención de los materiales espumados elastó-
meros semiduros, reivindicados con especial interés dentro
del margen de la presente invención, dotados de una piel ex-
terior sólida, se emplean con especial preferencia los com-
puestos polihidroxílicos difuncionales de la clase menciona-
da con los que en caso dado se mezclan hasta 10 % -equivalen-
tes de hidroxilo referido a la mezcla total de compuestos po-
10 lihidroxílicos, de compuestos polihidroxílicos de mayor fun-
cionalidad, especialmente trifuncionales de la clase mencio-
nada.

15 En el procedimiento de la presente invención se em-
plean los reactantes (inclusive el agua, empleada en caso da-
do como agente de propulsión) en proporciones cuantitativas
que correspondan a un índice NCO de 70 - 160. (El índice NCO
100 significa la presencia de cantidades equivalentes de gru-
pos isocianato y de átomos de hidrógeno activos que reaccio-
nen con estos grupos isocianato en la mezcla de reacción). En
la fabricación del material espumado elastómero semiduro con
20 piel exterior sólida, reivindicado con especial interés en
la presente invención, se encuentra el índice NCO por lo ge-
neral entre 90 y 110°.

25 Según la presente invención, como agentes propulsores
se emplean simultáneamente agua y/o sustancias orgánicas fá-
cilmente volátiles. Como agentes propulsores orgánicos en-
tran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de eti-
lo, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilé-
nico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico,
monofluortriclorometano, clordifluormetano, diclorordifluor-
30 metano, triclorotrifluormetano, además, butano, hexano, hep-



tano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperatura 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 detalles sobre el empleo de los agentes propulsores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höch-
tlen, Carl-hanser-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 simultaneamente, entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-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-dimetil-imidazol ó 2-metil-imidazol.

Aminas terciarias, que contienen átomos de nitrógeno reactivos 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-disiloxano.

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

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 25 96 a 102.

30 Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre 0,001 a 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 molecu



lar de 62 a 10.000.

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 aceite de ricino, así como también de ácidos grasos o sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido esteárica.

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, plastifi



cantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestáticos, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

5 Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos, a utilizar en caso dado según la presente invención, así como estabilizadores de espuma y reguladores de células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, al igual que sustancias de efecto fungiestáticos y bacterioestático, y detalles sobre el modo de aplicación y
10 actuación de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, 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, resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo moldeado. La espumación en el
20 molde se puede efectuar aquí de manera que la pieza moldeada muestre en su superficie estructura celular, 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
25 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 más mezcla de reacción espumable a la que es necesaria para rellenar el interior del molde con material espumado. En este último
30 de los casos se trabaja bajo así llamado "overcharging";



una manera de proceder de éstas se conoce, por ejemplo, por la patente americana 3.178.490 o por la patente US 3.182.104.

Según la presente invención se pueden obtener también materiales espumados endurecedores en frío (vease la patente británica 1 162 517, publicación alemana DOS 2 153 086).

En la espumación en molde se pueden emplear también adicionalmente los agentes desmoldeadores en si conocidos.

Según la presente invención se emplean simultáneamente como agentes de desmoldeo los ésteres de ácido ricinoleico y de ácidos grasos de cadena larga.

Referido a 1 mol de ácido graso de cadena larga se emplean 0,8 - 4 moles, preferentemente 0,9 - 2 moles de ácido ricinoleico.

Como ácidos grasos de cadena larga se emplean preferentemente los ácidos grasos de cadena larga con mas de 8 átomos de carbono, especialmente con 12 - 20 átomos de carbono. Si bien se pueden emplear los ácidos di- y policarboxílicos naturales o sintéticos, han demostrado ser los más adecuados los ácidos monocarboxílicos naturales o bien las mezclas de ácidos carboxílicos naturales, tales como, por ejemplo, ácido abietínico, ácido palmitínico, ácido estearínico, ácido oléico, ácido elaidínico, ácido linoléico, ácido ricinoléico, ácido linolénico ó también las mezclas de ácido graso que se obtienen industrialmente, tales como ácido graso de aceite de esperma, ácido graso de aceite de hígado de bacalao, ácido graso de sebo, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de palma, ácido graso de cacahuete, ácido graso de aceite de tal, etc. Tienen preferencia los ácidos grasos o bien mezclas de ácidos grasos líquidos a temperatura ambiente, especialmente el ácido oléico y/o las mezclas de ácido graso in-



dustriales conteniendo principalmente ácido oléico, tal como el ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de tal.

5 La obtención de los ésteres de ácido ricinoléico y de los ácidos grasos de cadena larga, a emplear según la presente invención, se puede realizar según numerosos procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica con respecto a la obtención de ésteres. Se han acreditado la forma sencilla de un calentamiento de una mezcla de unos 1 - 4 moles
10 de ácido ricinoléico y un mol (o bien de 1 mol calculado en promedio) del ácido graso de cadena larga a presión más reducida, tal como en vacío a la trompa de agua, a temperaturas hasta 220°C, preferentemente hasta 170°C y evacuación del agua que se libera. Los pesos moleculares determinados osmó-
15 ticamente de los ésteres correspondientes se encuentran entre 500 y 1800. Es sin embargo posible que en el producto de esterificación, que se puede emplear directamente como agente de separación, además de producto de partida aún sin reaccio-
20 nar, se encuentren, en cierto volumen, productos de reacciones secundarias. Es asimismo posible emplear otras a las proporciones molares indicadas, para las reacciones de esterificación, es decir, más o menos de 1 mol de ácido graso de cadena larga o bien más o menos de 0,8 - 4 moles de ácido rici-
25 noléico por mol de ácido graso de cadena larga. Los resultados mas satisfactorios se encuentran sin embargo, dentro de las proporciones molares indicadas.

Resultados especialmente buenos se logran al trabajar bajo exclusión de aire, por ejemplo, bajo una atmósfera de N₂ ó CO₂.

30 Los productos de reacción, a emplear según la presente



invención como agentes de separación o de desmoldeo, se pueden agregar como tales a los productos de partida empleados en la fabricación del material espumado, por ejemplo, al polioliol y/o también al polímero. Aquí se pueden adicionar los agentes de desmoldeo de la presente invención a los componentes de partida, tanto a temperatura ambiente así como también a temperatura más elevada, por ejemplo, a los poliisocianatos para lograr, según el procedimiento de prepolimerización, una reacción previa con el isocianato. Con relación a la cantidad total de la mezcla de reacción se emplean 0,3 - 30 % en peso, preferentemente 1 - 10 % en peso del nuevo agente de desmoldeo.

Los agentes de desmoldeo a emplear según la presente invención son en principio adecuados para mejorar el desmoldeo de materiales espumados de poliuretanos arbitrarios espumados en moldes, es decir, tanto materiales espumados blandos, semiduros así como duros, de clase en sí conocida. Ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de los agentes de desmoldeo de la presente invención en la fabricación de los conocidos materiales espumados de poliuretano semiduros con piel externa compacta, espumados en molde.

Naturalmente se pueden emplear en las recetas de material espumado otros agentes de desmoldeo o sistemas de desmoldeo, por ejemplo aquellos que se describen en las publicaciones alemanas 1 953 637, 2 121 670 o en la patente belga 782 942, por ejemplo, la sal del ácido graso del aceite de tal de la amina conteniendo grupos amida, que se obtiene por reacción de N-dimetilaminopropilamina con ácido oléico o ácido graso de aceite de tal.

Además, se pueden emplear adicionalmente aquellos agen



tes de desmoldeo que se introducen a través de isocianatos modificados en el material espumado y que se describen en las solicitudes de patente alemanas P 23 06 276.2 y P 23 56 692.9.

5 Los componentes de reacción se hacen reaccionar según el conocido procedimiento de una sola etapa, el procedimiento del prepolímero o el procedimiento de semiprepolímero, em-
10 pleándose 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.

15 Los productos del procedimiento se pueden emplear en su gradación dura para la fabricación de piezas de muebles, piezas de carrocería de vehículos, aparatos técnicos y elementos de construcción, así como en forma semidura hasta blanda para la obtención de tapizados de seguridad en la
20 construcción de automóviles, suelas de zapatos elásticas, paragolpes, 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.

25 Ejemplos

Obtención de los productos de reacción de ácido ricinoléico y ácidos grasos de cadena larga, a emplear como agentes de desmoldeo:

30 A: Partes iguales de ácido ricinoléico y ácido oléico se mezclan bajo agitación y con N₂, después se calienta a



unos 18 mm de columna de mercurio durante 15 horas a 150°C y a través de un puente de destilación se extraen las partes volátiles que se liberan.

Una determinación del peso molecular efectuada osmóticamente en tolueno da un peso molecular de 680.

B: Se trabaja como bajo A), pero se emplean sin embargo dos partes de aceite ricinoléico y una parte de ácido oléico y se deja esterificar durante 20 horas. El peso molecular hallado es de 930.

C: Se trabaja como bajo A), en lugar de ácido oléico se emplea mezcla industrial de ácido graso de aceite de tal. El peso molecular hallado se encuentra en 701.

D: Se trabaja como bajo B). En lugar de ácido oléico se emplea sin embargo una mezcla industrial de ácido graso de aceite de soja. El peso molecular es de 1020.

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 276 y una viscosidad de 730 cP a 25°C, compuesta de:

90 partes en peso de un poliéster del índice OH 28, que se obtuvo por adición de una mezcla de un 80 % de óxido propilénico y un 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y

22 partes en peso de butandiol-1,4,

1 parte en peso de etilenglicol,

0,1 parte en peso de agua

0,8 partes en peso de trietilendiamina,

0,08 partes en peso de laurato dibutílico de estaño-IV

4 partes en peso de monofluortriclorometano,

2 partes en peso de cloruro metilénico,

54 partes en peso de un poliisocianato a base de difenil-



metano-4,4'-diisocianato, que se ha licueficado por una proporción al 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de 30,3 %,

5 18 partes en peso de un producto de reacción de 70 partes en peso del poliisocianato antes descrito y 30 partes en peso de polimetilsiloxano del índice OH 198, con grupos CH_2OH en posición final, el producto de reacción tiene un contenido en NCO de 16,5 %.

10 La mezcla de poliol y agente de propulsión se introducen con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes en un molde de acero cerrado, tratado térmicamente. La temperatura de este molde es de 60°C . La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 10 segundos y fragua después de otros 12 segundos.
15 El molde de acero se puede abrir después de 3 minutos solo bajo aplicación de grandes esfuerzos. Al desmoldear se rompe la pieza moldeada, ya que está muy adherida a la superficie de acero.

20 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 a ámbos lados.

Ejemplo 2

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 276 y una viscosidad a 25°C de 730, compuesta de

25 90 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, que se ha obtenido por adición de una mezcla de 80 % de óxido propilénico y 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y

22 partes en peso de butandiol-1,4,

30 1 parte en peso de etilenglicol,



0,1 partes en peso de agua,
0,8 partes en peso de trietilendiamina,
0,08 partes en peso de laurato dibutílico de estaño-IV,
4 partes en peso de monofluortriclorometano,
5 2 partes en peso de cloruro metilénico,
6 partes en peso de "agente de desmoldeo interno" según
el ejemplo A,
54 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilme-
10 tano-4,4'-diisocianato, que se ha licueficado por una
proporción al 15 % de uretonimina y tiene un contenido
de un 30,3 % de NCO,
18 partes en peso de un producto de reacción de 70 partes
en peso del poliisocianato antes descrito y 30 partes en
15 peso de polimetilsiloxano con grupos CH₂OH del índice OH
198 en posición final, el producto de reacción tiene un
contenido en NCO de un 16,5 %.

La mezcla de polioliol y agente de propulsión se mezclan
con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador do-
20 sificador de dos componentes y se llena en un molde de acero
cerrado, tratado termicamente. La temperatura en este molde
es de 60°C. La mezcla de material sintético comienza a espu-
mar después de 12 segundos y fraduo después de otros 12 segun-
dos.

25 El molde de acero se puede abrir fácilmente después de
3 minutos y la pieza moldeada semidura se puede extraer del
molde sin que se adhiera.

La pieza moldeada tiene un peso específico en bruto to-
tal de 0,80 g/cm³ y un espesor de material de 10 mm con una
30 zona marginal maciza en ámbos lados.



Ejemplo 3

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 276 y una viscosidad a 25°C de 730 cP, compuesta de:

5 90 partes en peso de un poliéter del índice OH 28 que se ha obtenido por adición de una mezcla de 80 % de óxido propilénico y 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y

22 partes en peso de butandiol-1,4,

1 parte en peso de etilenglicol,

10 0,1 partes en peso de agua,

0,8 partes en peso de trietilenfiamina,

0,08 partes en peso de laurato dibutílico de estaño-IV,

4 partes en peso de monofluorotriclorometano,

2 partes en peso de cloruro metilénico,

15 6 partes en peso de "agente de desmoldéo interno" según el ejemplo B,

54 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetano-4,4'-diisocianato que se ha licueificado por una proporción al 15 % de uretoniminas, con un contenido en NCO de un 30,3 %,

20

18 partes en peso de un producto de reacción de 70 partes en peso del poliisocianato antes descrito y 30 partes en peso de polimetilsiloxano con grupos CH₂OH en posición final, con el índice OH 198; el producto de reacción tiene un contenido en NCO de 16,5 %.

25

La mezcla de poliol y el agente de propulsión se mezclan con la mezcla de isocianato en un aparato mezclador dosificador de dos componentes y se introduce en un molde de acero cerrado tratado termicamente. La temperatura del molde es de 60°C.

30



La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 10 segundos y fragua después de otros 8 segundos.

El molde de acero se puede abrir con facilidad después de 3 minutos y la pieza moldeada, semidura, se puede extraer del molde sin adhesión alguna.

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 a ambos lados.

Ejemplo 4

100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 276 y una viscosidad a 25°C de 730 cP, compuesta de:

90 partes en peso de un poliéster del índice OH 28, que se ha obtenido por adición de una mezcla de 80 % de óxido propilénico y 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y

22 partes en peso de butandiol-1,4,

1 parte en peso de etilenglicol,

0,1 partes en peso de agua,

0,8 partes en peso de trietilendiamina,

0,08 partes en peso de laurato dibutílico de estaño-IV,

4 partes en peso de monofluortriclorometano,

2 partes en peso de cloruro metilénico,

6 partes en peso de "agente de desmoldeo interno" según el ejemplo C,

64,5 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetano-4,4'-diisocianato, que se ha licueificado por una proporción al 5 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de 30,3 %.

La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezclan con el isocianato mediante un aparato mezclador y dosifi



cador de dos componentes y se introduce en un molde de aluminio cerrado, tratado térmicamente. La temperatura del molde es de 60°C.

La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 8 segundos y fragua después de otros 7 segundos.

La pieza moldeada semidura se puede desmoldear 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 a ambos lados.

Ejemplo 5

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 550 y una viscosidad de 1650 cP a 25°C, compuesta de:

60 partes en peso de un poliéter del índice OH 830, que se ha obtenido por adición de óxido propilénico a trimetilpropano, y

40 partes en peso de un poliéter del índice OH 42, que se obtuvo por adición de una mezcla de óxido propilénico y óxido etilénico a una mezcla de trimetilpropano y propilenglicol (proporción molar 3:1),

1 parte en peso de un copolímero de bloque de polisiloxano-óxido polietilénico, como estabilizador de la 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 amidamina-oléico (obtenido de 1 mol de 3-dimetilaminopropilamina-1 y 2 moles de ácido oléico),

6 partes en peso de "agente de desmoldeo interno" según el ejemplo A, y



145 partes en peso de poliisocianato que se obtuvo por fos-
genación de un condensado de anilina-formaldehído y que
tiene una viscosidad de 120 cP a 25°C y un contenido en
NCO de 31,5 %.

5 La mezcla de poliol y el agente de propulsión se mez-
clan con el isocianato mediante un aparato mezclador-dosifi-
cador de dos componentes y se introduce en un molde de ace-
ro cerrado, tratado térmicamente. La temperatura del molde
es de 60°C.

10 La mezcla de material sintético comienza a espumar
después de 22 segundos y fragua después de otros 18 segundos.

 La pieza moldeada, dura, se puede extraer después de
3 minutos del molde de aluminio y se encuentra suelto sin nin-
guna adhesión con el molde. La pieza moldeada tiene un peso
15 específico en bruto total de 0,50 g/cm³ y un espesor de mate-
rial de 10 mm con una zona marginal maciza a émbos lados.

Ejemplo 6

 100 partes en peso de una mezcla de poliol con el ín-
dice OH 276 y una viscosidad a 25°C de 730 cP, compuesta de:
20 90 partes en peso de poliéster del índice OH 28, que se
obtuvo por adición de una mezcla de 80 % de óxido pro-
pilénico y 20 % de óxido etilénico con propilenglicol,
y

22 partes en peso de butandiol-1,4,
25 1 parte en peso de etilenglicol,
0,1 partes en peso de agua,
0,8 partes en peso de trietilendiamina,
0,08 partes en peso de laurato dibutílico de estaño-IV,
4 partes en peso de monofluortriclorometano,
30 2 partes en peso de cloruro metilénico,



6 partes en peso de "agente de desmoldeo interno" según el ejemplo D,

5 64 partes en peso de un semiprepolímero, que se obtuvo por reacción de 5 moles de difenilmetano-4,4'-diisocianato y 1 mol de tripropilenglicol. El contenido en NCO del semiprepolímero es de un 27 %, y

10 21 partes en peso de un producto de reacción de 70 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetano-4,4'-diisocianato, que se licueficcó por una proporción del 15 % de uretonimina, y 30 partes en peso de polimetilsiloxano con grupos CH₂OH en posición final del índice OH 198; el producto de reacción tiene un contenido en NCO de 16,5 %.

15 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 un molde de acero cerrado, tratado térmicamente. La temperatura del molde es de 60°C.

20 La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 14 segundos y fragua después de otros 10 segundos.

El molde de acero se puede abrir fácilmente después de 3 minutos y la pieza moldeada semidura se puede extraer del molde sin ninguna adhesión digna de mención.

25 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 a ámbos lados.

Ejemplo 7

100 partes en peso de una mezcla de polioliol del índice OH 276 y una viscosidad a 25°C de 730 cP, compuesta de:

30 90 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, que se



obtuvo por adición de una mezcla de 80 % de óxido propilénico y 20 % de óxido etilénico con propilenglicol, y
22 partes en peso de butandiol-1,4,
1 parte en peso de etilenglicol,
5 0,1 parte en peso de agua,
0,8 partes en peso de trietilendiamina,
0,08 partes en peso de laurato dibutílico de estaño-IV,
4 partes en peso de monofluorotriclorometano,
2 partes en peso de cloruro metilénico,
10 6 partes en peso de "agente de desmoldeo interno" según el ejemplo A,

54 partes en peso de un poliisocianato a base de difenilmetano-4,4'-diisocianato, que se ha licueficado por una proporción al 15 % de uretonimina, y tiene un contenido en NCO de un 30,0 %, y
15 28 partes en peso de un producto de reacción /3 horas, 100°C, agitación entre sí) de 70 partes en peso del poliisocianato antes descrito y 30 partes en peso del agente de desmoldeo interno según el ejemplo A; el producto de reacción tiene un contenido en NCO de un 16,8 %.

20 La mezcla de polioliol y el agente de propulsión se mezcla con la mezcla de isocianato mediante un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y se introduce en un molde de acero cerrado, tratado termicamente. La temperatura del molde es de 60°C.
25

La mezcla de material sintético comienza a espumar después de 10 segundos y fragua después de otros 11 segundos.

El molde de acero se puede abrir fácilmente después de 3 minutos y la pieza moldeada semidura se puede sacar del
30 molde 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 zona marginal maciza en ámbos lados.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar
10 que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 30 de enero de 1.974, bajo el número P 24 04 310.5, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
15 por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS EN MOLDES; caracterizándose por lo siguiente:

 1ª.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados en moldes, con propiedades autodesmoldeables, por espumación de una mezcla de reacción de poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrógeno reactivos con pesos moleculares de 62 a 10.000, agua y/o agentes de propulsión orgánicos y en caso dado ulteriores aditivos, caracterizado porque como agente de desmoldeo se emplean simultaneamente agentes de
20 reacción en forma de ésteres de 0,8 - 4 moles de ácido ricinoléico y 1 mol de ácidos grasos de cadena larga.

 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácidos grasos de cadena larga se emplean ácido oléico o bien mezclas de ácidos grasos industriales en
30 los cuales esté contenido este ácido.

10 SET. 1975

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

Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 10 SET. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ

En su Poder: L. GARCÍA FERRAZ

