



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	437.834		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

19	20	21	22
PROPIEDADES:	NUMERO	FECHA	PAIS
	P 24 41 843.7	22.5.74	Rep. Federal Alemana.

23	24	25
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; C08G	

26
TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS MODIFICADOS.

27
SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
CONCEDIDA
12 MAR. 1977

28
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

29
INVENTOR (ES)
Gert Jabs., Günther Loew;

30
TITULAR (ES)

31
REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

=====

Le A 15 353 -I - Sp.

437834

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS
MODIFICADOS.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un nuevo
procedimiento para la obtención de poliisocianatos
adecuados para la fabricación de materiales de po-
liuretano hidrófilos.

5

Ya se ha propuesto emplear en la obtención

de materiales espumados de poliuretano polihidroxi poliósteres con alto contenido en óxido de etileno y/o agregar a la mezcla de reacción materiales de carga adecuados (publicación alemana DOS 2.127.040). Además se le agregaban a la mezcla de reacción determinados agentes de hidrofiliación para de esta manera obtener un material espumado reticulable con agua (publicación Alemana DOS 1.694.027 ó 1.694.028).

Mediante las medidas descritas, si bien se logra una humectación con agua del material espumado, bajan sin embargo las demás propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.

Frecuentemente se esponjan estos materiales espumados también considerablemente en agua. Además, los agentes de hidrofiliación salinos se extraen fácilmente por lavado de los materiales espumados, con lo cual baja la capacidad de recepción de agua.

Tampoco se conocen aún agentes de hidrofiliación que se puedan emplear en igual forma para materiales espumados de poliuretano blandos y duros. Si bien se conocen procedimientos según los cuales se pueden obtener materiales espumados duros de poliuretano hidrófilos, de células abiertas, estos procedimientos no se pueden aplicar para materiales de poliuretano blandos y viceversa.

El procedimiento de la presente invención, ahora hallado, permite evitar las desventajas descritas.

Sorprendentemente se ha descubierto que se obtienen materiales espumados de poliuretano con buena capacidad de humectación si los compuestos polihidroxílicos usuales se hacen reaccionar en presencia de los agentes auxiliares y aditivos usuales en la fabricación de materiales espumados de poliuretano

con poliisocianatos que en forma determinada se han hecho reaccionar con determinados ácidos sulfónicos industriales, es decir, que contienen agua.

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos modificados adecuados para la obtención de materiales hidrófilos, caracterizado porque poliisocianatos orgánicos en una proporción molar de $\text{NCO}/\text{SO}_3\text{H}$ de 100 : 0,1 a 100 : 50 se someten con ácidos sulfónicos orgánicos, que contienen un 0,1 a 5% en peso de
10 agua, a un tratamiento térmico de 40 a 90°C hasta que de la mezcla de reacción se hayan desarrollado un 50% del dióxido de carbono teóricamente a esperar por la reacción de toda el agua con grupos isocianato.

Objeto de la presente invención es también el empleo de
15 estos poliisocianatos modificados como componente isocianato en la obtención de materiales espumados de poliuretano hidrófilos según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Como componentes de partida para la obtención de los poliisocianatos modificados se emplean preferentemente ácidos sulfónicos de fórmula donde,
20

n significa un número entero de 1 - 2, preferentemente 1 y
R significa un resto hidrocarburo aromático con 6 - 14 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático con 10 - 18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 6 - 15
25 átomos de carbono, preferentemente sin embargo, un resto hidrocarburo aralifático con 7 - 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo alcaromático con 7 - 24 átomos de carbono.

Con especial preferencia se emplean ácidos sulfónicos de la fórmula general arriba indicada donde

30 R significa un resto fenilo, alquil-sustituido, con un total

de 12 - 24 átomos de carbono. Sin embargo también es posible emplear para la modificación según la presente invención de los poliisocianatos aquellos ácidos sulfónicos de la fórmula general indicada donde R tiene el significado señalado y, adicionalmente presentan sustituyentes inertes, tales como por ejemplo, grupos halógeno o nitro.

Representantes específicos de ácidos sulfónicos adecuados son, por ejemplo, ácido de decansulfónico, ácido octadecan sulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido naftalinsulfónico, ácido di-sec-butilnaftalinsulfónico, ácido ciclohexilsulfónico y, especialmente, ácidos monosulfónicos aromáticos tal y como se obtienen por sulfonación de alquilbencenos, tales como hexilbenceno, dodecilbenceno u octadecilbenceno, en forma en sí conocida.

Los ácidos sulfónicos mencionados se emplean en el procedimiento de la presente invención en una forma presentando un 0,1 a 5, preferentemente un 0,2 a 2% en peso de agua. El contenido en agua de los ácidos sulfónicos se pueden determinar según las instrucciones de Mitchell & Smith, "Aquimetrie", Interscience 1.948, páginas 105 y siguientes (determinación del agua según K. Fischer).

Para la obtención de los poliisocianatos modificados entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs 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 (Publicación alemana 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-fenilen-
diisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisociana-
5 to, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocia-
nato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, dife-
nilmetan-2,4'-y/o-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato,
trifenilmetan-4,4', 4'' - triisocianato, polifenil-polimetilen-
poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de
10 anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por
ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, arilpo-
liisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo,
en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos conte-
niendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la paten-
15 te alemana 1.092.007, los diisocianatos, tal y como se descri-
ben en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan
grupos alofanato, tal y como se describe en la patente britá-
nica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de
patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que
20 llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejem-
plo en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394,
así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048,
los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se des-
criben, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la paten-
25 te US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos urea
acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisociana-
tos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la pa-
tente alemana 1.101.394, así como en la patente británica
889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telo-
30 merización, tal y como se describen, por ejemplo, en la peten-

5 te US 3.654.106, 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 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.

10 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.

15 Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilena-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 alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

20 Tienen especial preferencia los mencionados toluilendiisocianatos y polifenil-polimetilena-poliisocianato.

25 Los poliisocianatos se hacen reaccionar con los ácidos sulfónicos que contienen agua.

30 Los ácidos sulfónicos se emplean en el procedimiento de la presente invención en tales cantidades de manera que por 100 moles de grupos isocianato estén presentes 0,1 - 50, preferentemente 0,5 - 10 moles de grupos ácido sulfónico. Después de reunir los componentes a emplear en el procedimiento de la pre

sente invención se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de 40 a 90, preferentemente 40 a 60°C hasta que se haya desarrollado un 50 a 100, preferentemente un 90 a 100% del dióxido de carbono a esperar por la reacción de la cantidad total de agua.

5

En el procedimiento de la presente invención se emplean con preferencia los ácidos sulfónicos que se obtienen industrialmente, que siempre tienen un contenido en agua de un 0,1 a 5, preferentemente de un 0,2 a 2% en peso. El agua reexistente reacciona entonces, en el procedimiento de la presente invención, de forma conocida bajo desarrollo de dióxido de carbono con los isocianatos a las aminas correspondientes que, a continuación, se neutralizan en presencia de los ácidos sulfónicos y se transforman en los correspondientes sulfonatos amónicos, de manera que en los productos del procedimiento de la presente invención, además de grupos isocianato libres y grupos ácido sulfónico, estarán presentes también grupos amonio.

10

15

En caso deseado también es posible regular en el procedimiento de la presente invención, mediante adición dirigida de agua a los ácidos sulfónicos a emplear, la reacción a las sales amónicas de manera que en la solución que se forma en el poliisocianato en exceso esté presente una proporción entre grupos ácido sulfónico y grupos amónicos de 100 : 1 a 100 : 50.

20

Por lo general se emplean en el procedimiento de la presente invención compuestos de partida líquidos a temperatura ambiente. Sin embargo también es posible agregar ácidos sulfónicos en forma pulverulenta al poliisocianato. Los poliisocianatos sólidos se han de presentar, para la reacción, en un disolvente inerte, tal como clorobenceno, tolueno y otros. El disolvente se separa entonces por destilación en vacío para ais-

25

30

lar el poliisocianato "modificado".

Los poliisocianatos modificados según la presente invención representan valiosos productos de partida para la obtención de materiales espumados hidrófilos. En la obtención según la presente invención de materiales espumados hidrófilos entran en consideración, como participantes en la reacción para los poliisocianatos modificados, los compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivo con respecto a los isocianatos, de un peso molecular, por regla general, de 62 - 10.000 de la clase en sí conocida en la química de los poliuretanos.

Entre estos se entienden, además de compuestos que llevan grupos amino, grupos diol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que llevan 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular entre 50 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, alcoholes poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteramidas, monómeros, polivalentes, conteniendo 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. Alcoholes polivalentes, monómeros, adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glicerina, trimetilopropano, eritrita, pentaeritrita, sorbita, sucrosa, etc.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de

los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos polícarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas.

5 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 ellos sean mencionados:

10 ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso 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), hexandi-
15 xandiol-(1,6), octandi-
20 ol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexanodimetanol (1,4-bis-hidroxi-
25 metilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinina, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico.

30 También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por re

5 gla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que
entran en consideración según la presente invención, son aque-
llos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polime-
rización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propi-
lénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o
epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de
BF₃, o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla
o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos
10 de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por
ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2),
trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amo-
niaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención
también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal
y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alema-
15 nas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferen-
cia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta
un 90% en peso referido a todos los grupos OH existentes en el
poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear los
poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se
20 obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilni-
trilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351,
3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536),
así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

25 De entre los poliéteres sean mencionados especialmente
los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o
con otros glicoles, ácidos dicarbixílicos, formaldehido, áci-
dos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componen-
tes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres
de politioéter, ésteramidas de politioéter.

30 Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo,

los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenil-metilmetano hexaldiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según 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-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

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

También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o ureas, 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.

Representantes 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 Kunststoff-Handbuch, to -

mo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Según la presente invención, como agente de propulsión se emplea agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituidos tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluortriclorometano, cloro difluormetano, diclorodifluormetano, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase 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-diaza-biciclo-(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-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores 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, además, las silaaminas con enlaces de 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.

Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrógenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

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

Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración 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 los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutilestánnico dicloruro-dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dialauratodibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

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 y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

5 Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,001 y 10% en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

10 Según la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

15 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 ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oleica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos 20 grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

25 Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos 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.

30 Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgáni-

cos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, triscloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Los componentes de reacción se hacen reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.

El procedimiento de la presente invención se diferencia de los procedimientos del actual estado de la técnica para la obtención de materiales espumados de poliuretano duros, semiduros y blandos, solamente por el empleo de los poliisocianatos modificados esenciales según la presente invención. La reducción de la funcionalidad NCO producida por la modificación de los poliisocianatos empleados en el procedimiento de la presente invención se puede compensar en forma sencilla mediante un aumento correspondiente de la funcionalidad de los participantes en la reacción. En la práctica, sin embargo, la reducción de la funcionalidad NCO no tiene casi efecto en el procedimiento de la presente invención.

Los materiales espumados de la presente invención tienen, por ejemplo, los siguientes campos de aplicación:

los materiales espumados de poliuretano elásticos, hidrófilos, se pueden emplear como esponjas, especialmente cuando con ayuda de reguladores de los poros se les da el aspecto de una esponja natural. Como láminas se pueden emplear los materiales espumados de poliuretano elásticos, absorbentes de agua, a base de polihidroxipoliéster, debido a su buena resistencia a la tracción, en forma comprimida o sin comprimir, como paños en el sector del hogar, como vellones para la irrigación de los subsuelos, o como sustitutos de cuero o como paños de filtro.

Los materiales espumados duros de células abiertas, hidrófilos, se pueden emplear, por ejemplo, como sustratos para el cultivo de plantas sin tierra, así como sujetadores para disposiciones decorativas de flores cortadas. Los ejemplos 1-5 a continuación explican la obtención de los poliisocianatos modificados según la presente invención, mientras los ejemplos siguientes indican la obtención de los materiales espumados hi

drófilos. Las partes en peso indicadas en los ejemplos se refieren a gramos.

Ejemplo 1

5 A 100 partes en peso de una mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (proporción en peso 65:35) se gotean a 60°C, bajo agitación, 5 partes en peso de ácido dodecilbencenosulfónico (contenido en agua 0,5% en peso). La mezcla se calienta a continuación durante 30 minutos a 60°C. Se forman así 30 cc (95% del dióxido de carbono a esperar al reaccionar la totalidad del agua). La solución de poliisocianato formado tenía un contenido en isocianato del 46,5% (contenido en NCO teórico: 45,5) y se denomina en los ejemplos siguientes como "poliisocianato modificado A".

Ejemplo 2

15 A 100 partes en peso de una mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (proporción en peso 80 : 20), se gotean a 60°C bajo agitación 6 partes en peso de ácido dodecilbencenosulfónico (contenido en agua 0,5% en peso). La mezcla se calienta a continuación durante 30 minutos a 60°C. Se forman así 35 cc (93% del dióxido de carbono a esperar en la reacción de la totalidad del agua). El poliisocianato formado tiene un contenido en isocianato de un 45,0% en peso (contenido en NCO teórico : 44,6) y se denomina en los ejemplos siguientes como "poliisocianato modificado B".

Ejemplo 3

25 En 110 partes en peso de un polifenilpolimetilenoisocianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación (contenido en NCO: 31%) se gotean a 60°C, bajo agitación, 10 partes en peso de ácido dodecilbencenosulfónico (contenido en agua: 0,5% en peso). La mezcla se calienta a continuación

ción durante 60 minutos a 60°C. Se forman así 61 cc (98% del dióxido de carbono a esperar en la reacción de la totalidad del agua). Se obtiene una solución poliisocianato con un contenido en isocianato de un 27,5% (contenido teórico: 28,2%) que en los ejemplos siguientes se denomina como "poliisocianato modificado C".

Ejemplo 4

En 105 partes en peso de un polifenilpolimetilenoisocianato, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación (contenido en NCO: 31%) se agregan en porciones, a 60°C, bajo agitación, 10 g de ácido tolueno sulfónico (ajustado a un contenido en agua de un 1% en peso) y después de la adición la mezcla de reacción se agita durante 90 minutos a 60°C. Se forman así 120 cc (97% del dióxido a esperar en la reacción).

Se obtienen un poliisocianato con un contenido en isocianato del 25,5% (contenido teórico en NCO 27,5%) en los ejemplos siguientes se denomina como "poliisocianato modificado C".

Ejemplo 5

A 100 partes en peso de una mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (proporción en peso 80 : 20) se gotean a 60°C, bajo agitación, 4 partes en peso de ácido di-sec-butil-naftalinsulfónico (contenido en agua 10% en peso). La mezcla se calienta a continuación durante 60 minutos a 60°C. Se forman así 460 cc (92% del dióxido de carbono a esperar al reaccionar la totalidad del agua). El poliisocianato modificado formado tiene un contenido en isocianato del 45,3% en peso (contenido en NCO teórico: 45,8%) y se denomina en los ejemplos siguientes como "poliisocianato modificado E".

Ejemplo 6

100 partes en peso de un polihidroxi políéster de 7,7 moles de ácido adípico, 7,9 moles de dietilenglicol y 0,3 moles de trimetilolpropano (índice OH 50) se mezclan con 3 partes en peso de agua, 2,0 partes en peso de N-metilmorfolina, 0,5 partes en peso de dodecibenceno-poliglicoléter (7 unidades de glicoléter) y una parte en peso de un estabilizador de silixano usual en el mercado (L 532 de la firma Unión Carbide Corporation). A continuación se efectúa la mezcla con 37,5 partes en peso del poliisocianato modificado B, obtenido según el ejemplo 2, (contenido NCO : 45%).

Se obtiene un material de poliuretano elástico del peso específico 35 kg/m^3 . El tiempo de recepción de agua en un cubo de material espumado (10 x 10 x 5 cm) asciende, después de haber sumergido el material espumado en agua y exprimido, a unos 5 segundos. Para la medición del tiempo de recepción de agua se coloca el cubo de muestra sobre una superficie de agua y se mide el tiempo en el que el material espumado, debido a su capacidad de humectación se ha impregnado totalmente. La resistencia a la tracción, según DIN 53 571 asciende a 0,16 MPa y el alargamiento a la rotura a un 350%. Estos valores se midieron sin variación en un material espumado humectado con agua. Además no se presenta ningún esponjamiento en estado húmedo.

Ejemplo 7

90 partes en peso de un polihidroxi políéster de 7,5 moles de ácido adípico, 7,9 moles de dietilenglicol y 0,4 moles de trimetilolpropano (índice OH 60) se mezclan con 3 partes en peso de agua, 0,5 partes en peso de anhídrido de ácido acético, 1,5 partes en peso de trietanolamina, 2 partes en peso de N,N'-dimetilbenzilamina, 0,5 partes en peso de dodecibencenopoliglicoléter (7 unidades de glicoléter) y una parte en peso de

un estabilizador de polisiloxano usual en el mercado. A continuación se efectúa la mezcla con 42 partes en peso del poliisocianato modificado A, obtenido según el ejemplo 1 (contenido NCO 46,5).

5 Se obtiene un material espumado de poliuretano elástico del peso específico en bruto 35 kg/m^3 . La recepción de agua de un cubo de material espumado (10 x 10 x 5 cm) asciende, después de haberse sumergido el material espumado en agua y exprimido, a unos 2 segundos. La resistencia a la tracción del material espumado medido según DIN53571 asciende a 0,18 MPa, el alargamiento a la rotura a 240%. Ambos valores se miden sin variación alguna en estado húmedo. Además no se presenta ningún desplazamiento en estado húmedo.

Ejemplo 8

15 25 partes en peso de un poliéster de etilendiamina y 5 moles de óxido propilénico, 20 partes en peso de un poliéster de trimetilolpropano y óxido etilénico/óxido propilénico en proporción 2:1 (índice OH 614), 18 partes en peso de glicerina, 10 partes en peso de un poliéster de glicerina y de una mezcla de óxido propilénico (55 moles-%) y óxido etilénico (45 moles-%) del índice OH 56 5 partes en peso de un poliéster de 7,5 moles de ácido adípico, 7,9 moles de dietilenglicol y 0,4 moles de trimetilolpropano (índice OH 60), 7 partes en peso de agua y 4 partes en peso de un polisiloxanpoliéster usual en el mercado (L 5310 de la firma Unión Carbide Corporation) se mezclan entre sí. A continuación se efectúa la mezcla con 122 partes en peso de poliisocianatos modificado C, obtenido según el ejemplo 3 (contenido NCO 27,5%).

25 Se obtiene un material espumado de poliuretano hidrófilo duro que tiene un peso específico de 8 kg/m^3 . La recepción

30

de agua de un cubo de 10 x 10 x 5 cm asciende a 8 minutos con una recepción de agua de un 85% en volúmen. El contenido en agua disminuye después de un almacenamiento después de 24 horas solo a un 75% en volúmen, lo que señala la buena retención del agua del material espumado.

5

Ejemplo 9

25 partes en peso de un poliéter de etilendiamina y 5 moles de óxido propilénico, 20 partes en peso de un poliéter de trimetilolpropano y óxido etilénico/óxido propilénico en proporción 2 : 1 (índice OH 614), 10 partes en peso de glicerina, 12 partes en peso de un poliéter de glicerina y una mezcla de óxido propilénico (55 moles-%) y óxido etilénico (45 moles-%) de índice OH 56, 7 partes en peso de agua y 1,5 partes en peso de un polisiloxanpoliéter usual en el mercado (L 5310 de la firma Unión Carbide Corporation) se mezclan entre sí. A continuación se efectúa la mezcla con 115 partes en peso de poliisocianato modificado D, obtenido según el ejemplo 4, (contenido en NCO 25,5%). Se obtiene un material espumado de poliuretano hidrófilo del peso específico en bruto 25 kh/m³. La recepción de agua de un cubo de 10 x 10 x 5 cm asciende a 6 minutos con una recepción de agua de 87% en volúmen. El contenido en agua disminuye después de 24 horas de almacenamiento solo a un 78% en volúmen. La resistencia a la presión según DIN 53421 medido en los materiales espumados saturados con agua asciende a 0,075 MPa.

10

15

20

25

Ejemplo 10

100 partes en peso de un polihidroxipoliéster de 5 moles de ácido adípico, 5,2 moles de dietilenglicol y 0,2 moles trimetilolpropano (índice OH 50) se mezclan con 3 partes en peso de agua, 3,0 partes en peso de N-metilmorfolina, 0,5 partes en

30

peso de dodecibencenopoliglicoléter (7 unidades de glicolé-
ter) y 1 parte en peso de un estabilizador de polisiloxano,
usual en el mercado (L 532 de la firma Unión Carbide Corpora-
tion). A continuación se efectúa la mezcla con 49 partes en
5 peso de isocianato modificado E, obtenido según el ejemplo 5
(contenido NCO : 45,3%). Se obtiene un material espumado de poliuretano elástico del peso específico 35 Kg/m^3 . La recepción
de agua de un cubo de material espumado (10 x 10 x 5 cm) asciende,
después de haberse sumergido el material espumado en agua
10 y exprimido, a 10 segundos. La resistencia a la tracción del
material espumado medido según DIN 53571 asciende a 0,20 MPa,
el alargamiento a la rotura a un 300%. Ambos valores se miden
sin variación alguna en estado húmedo. Además no se presenta
ningún esponjamiento al saturar con agua.

15 Ejemplo 11

El ejemplo a continuación señala el empleo de poliisocianatos
que llevan grupos uretano para la modificación. A 308 partes
en peso de una mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (proporción en peso 80 : 20) se gotean a 60°C, bajo agi-
20 tación, 600 partes de un poliéter de glicerina y mezcla de óxi-
do etilénico/óxido propilénico (proporción 3 : 2) de índice OH
28. Al poliisocianato que contiene grupos uretanos formado se
le gotean a 60°C bajo agitación 27,25 partes en peso de ácido
dodecibencenosulfónico (contenido en agua 0,5% en peso). La
25 mezcla se calienta a continuación durante 30 minutos a 60°C.
Se forman así 160 cc de dióxido de carbono (94% del dióxido de
carbono a esperar al reaccionar la totalidad del agua). El poli-
isocianato que contienen grupos uretano formado tiene un con-
tenido en isocianato de un 12,5% en peso y se denomina a conti-
30 nuación como "poliisocianato modificado F".

Ejemplo 12

El ejemplo a continuación indica la obtención de un material espumado de poliuretano elástico, hidrófilo, según el procedimiento de prepolímero. Aquí podría, en lugar de las indicaciones efectuadas, encontrarse la proporción de los moles NCO en los componentes isocianato con relación al número de los moles de agua en el segundo componente encontrarse también en otro lugar entre los márgenes 1 : 6 y 1 : 400. Una de las ventajas del procedimiento aquí descrito consiste en que para la obtención de un material espumado hidrófilo no necesita mantenerse una proporción estequiométrica exacta entre el agua y el poliisocianato modificado, que contiene grupos NCO, en los grupos uretano.

A 100 partes en peso de un poliisocianato modificado F, obtenido según el ejemplo 11, se mezclan una parte en peso de un estabilizador de polisiloxano usual en el mercado. A continuación se efectúa la mezcla con 100 partes en peso de agua.

Se obtiene un material espumado de poliuretano elástico del peso específico en bruto 60 kg/m^3 (después de secar). El tiempo de recepción de agua de un cubo de material espumado (10 x 10 x 5 cm) asciende, después de haber sumergido el material espumado en agua y exprimido, aproximadamente a 20 segundos. La resistencia a la tracción del material espumado medido según DIN 53571 asciende a 0,19 MPa, el alargamiento a la rotura a 250%.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su prin

cipio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con el número P 24 41 843.7 de 22 de Mayo de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS MODIFICADOS; caracterizándose por lo siguiente:

5
10
15
20

1.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos modificados, adecuados para la obtención de materiales espumados hidrófilos, caracterizado porque poliisocianatos orgánicos se someten a un tratamiento térmico a 40-90°C con ácidos sulfónicos orgánicos que contienen 0,1 a 5% en peso de agua, en una proporción molar entre NCO y SO₃H de 100 : 0,1 a 100 : 50 hasta que en la mezcla de reacción se desprenda del 50 al 100% del dióxido de carbono teóricamente esperado de la reacción de toda el agua con grupos isocianato.

2.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos modificados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 30 MAR 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

BUNEL

Firmado: L. Gueta Fernández

