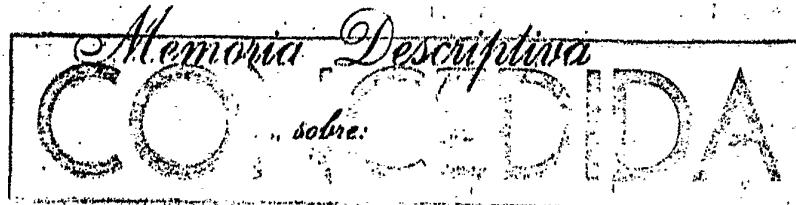


Int. Cl.: C08G

PATENTE DE INVENCION

Le A 15.932-Sp.



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES

ESPUMADOS DE POLIURETANO.-

23 NOV. 1976

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

Los materiales espumados, con las más distintas propiedades físicas se obtienen ya desde hace tiempo, en escala industrial, según el procedimiento de poliadición de isocianato, de compuestos con varios átomos de hidrógeno activos, especialmente compuestos

5.

5. conteniendo grupos hidroxilo y/o carboxilo, y poliisocianatos, en caso dado empleando simultáneamente agua, activadores, emulsionantes, estabilizadores de la espuma y otros aditivos (véase R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane, Carl.Hanser-Verlag, München, 1966). Según este procedimiento es posible, mediante selección adecuada de los componentes, obtener materiales espumados tanto elásticos, como también rígidos, o bien todas las variantes que se encuentran entremedias.
10. Los materiales espumados de poliuretano blando-elásticos han encontrado gran aplicación en la industria de la tapicería para la fabricación de asientos y respaldos. De estos materiales se espera un gran confort de asiento, que se puede comparar con el de los materiales espumados de latex natural. Físicamente se puede representar la calidad del elemento de tapicería por el factor de recalcamiento que en la literatura americana se denomina "factor sag" (es decir, el cociente del índice de dureza con una compresión al 65 % y al 25 % manteniéndose toda la deformación constante, en cada caso, durante un minuto) y por el curso de las líneas características de fuerza-deformación.
15. El factor de recalcamiento debiera poseer, para lograr buenas propiedades de asiento, un valor superior a 2,5 y las líneas características de fuerza-deformación no deberán presentar ninguna plataforma, es decir, con reducidas variaciones de fuerza no se debe presentar ninguna variación ni grande ni muy grande, sino solo una variación muy reducida de la deformación. Ya se ha intentado mejorar el factor de recalcamiento de los materiales espumados mediante la adición de materiales de carga inertes, tales co-
- 20.
- 25.
- 30.

mo sulfato de bario o carbonato de calcio, pero este procedimiento tiene grandes defectos, ya que la adición de los materiales de carga es muy difícil y se empeoran las demás propiedades del material espumado.

5.

De un material espumado elástico-blando, que sea óptimamente adecuado para fines de tapicería, se ha de exigir que tenga un factor de recalcoamiento superior a 2,5, y que en el diagrama de fuerza-deformación no presente ninguna plataforma, es decir, que con variaciones de fuerza solo se presenten reducidas variaciones en la deformación.

10.

En las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.002.064 se enseña la obtención de materiales espumados de poliuretano, blandos-elásticos, mediante reacción de poliisocianatos isocianurizados o bien alofanatizados, así llamados "poliisocianatos modificados" con poliésteres que llevan grupos hidroxilo, en presencia de aminas como catalizadores. Esto implica un proceso de modificación del componente poliisocianato, necesario antes del proceso de espumación propiamente dicho.

15.

20.

Además, en la publicación alemana DOS 2.003.431 se propone la obtención de materiales espumados de poliuretano mediante reacción de productos de fosgenación sin destilar de aminas primarias con índices amina de 87 - 168 con poliésteres que llevan grupos hidroxilo en presencia de un poliol no polímero como agente reticulador, de un agente de propulsión y de un catalizador, pero sin embargo bajo ausencia de un estabilizador de silicona del tipo de los copolímeros de bloque de polioxialquilenéter-polidimetilsiloxano.

25.

30.

Este procedimiento tiene asimismo considerables

5. desventajas, ya que el poliisocianato empleado como producto de partida es prácticamente un producto en bruto que contiene poliisocianatos de distinta funcionalidad en cantidades diferentes, y no tiene propiedades estandarizadas. Para la obtención de materiales espumados del mismo esto significa que continuamente, en casos extremados en cada partida de este isocianato, se han efectuado modificaciones en la receta para compensar las oscilaciones en la actividad del isocianato.
10. Para la obtención de materiales espumados blando-elásticos se emplean, como ya se ha indicado, "isocianatos modificados". El fabricante del material espumado ha de instalar, sin embargo, para estos productos unos depósitos de almacenamiento adicionales así como instalaciones mecánicas adicionales, entre otros, para su transporte y dosificación.
15. En un "isocianato modificado" usual en el mercado, el elaborador no puede seleccionar o determinar el mismo el grado de reticulación de este producto. Se ha descubierto ahora que estas desventajas se pueden evitar si el "isocianato modificado" se prepara directamente antes de la espumación en una etapa previa.
20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano, endurecedores en frío, por la reacción en sí conocida de poliisocianatos modificados con compuestos que llevan como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos, del peso molecular 400 a 10.000, en presencia de agua y/o de agentes de propulsión orgánicos y en caso dado catalizadores, estabilizadores de espuma, así como
25. posteriores agentes auxiliares, caracterizado porque el
- 30.

poliisocianato modificado se prepara en una etapa previa inmediatamente antes de la espumación.

5. Para ello se le anteconecta, por ejemplo, al cabezal mezclador de espumación otro cabezal mezclador para la mezcla del (de los) producto(s) de partida y del catalizador, o bien de la mezcla de catalizador, y un trayecto de reacción para la realización de la reacción.

10. La expresión "directamente antes de la espumación" quiere decir que el isocianato modificado, directamente después de su preparación, se alimenta en forma continua al cabezal mezclador de espumación, esto es, que no hay ningún almacenamiento. Al espumar en forma intermitente, por ejemplo, en la fabricación de piezas en molde, ha de haber sin embargo una posibilidad para un breve almacenamiento inter-

15. medio para compensar entre la fabricación continua del isocianato modificado y su espumación intermitente. Es natural que se intente mantener el tiempo de residencia o bien el tiempo de reacción lo más breve posible, lo que se puede lograr, por ejemplo, mediante la selección de los reactantes

20. y/o el empleo de catalizadores o mezclas de catalizadores especialmente activos, aumento de las cantidades de adición de los mismos y, no en último lugar, mediante el empleo de temperaturas de reacción más elevadas. En caso necesario se puede conectar, detrás del trayecto de reacción,

25. una zona de tratamiento térmico para llevar el producto modificado a la temperatura óptima para la espumación. Por regla general ascenderá el tiempo entre la obtención del poliisocianato modificado en el primer grupo mezclador y la espumación en el segundo grupo mezclador a 0,1 segundos

30. hasta 20 minutos, preferentemente 1 segundo hasta 10 minu-

tos.

- Bajo poliisocianatos modificados se entienden aquellos poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, biuret, alofanato, uretano o isocianurato. La obtención de estos poliisocianatos modificados es en si conocida. Así, la obtención de poliisocianatos, que llevan grupos alofanato, se puede efectuar, por ejemplo, según la patente belga 763.529, mientras la obtención de los poliisocianatos que llevan grupos biuret se puede efectuar, por ejemplo, según las enseñanzas de la patente británica 889.050, o según la patente alemana 1.101.394. Los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, así como procedimientos para su obtención, se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 951.168, 1.022.789 así como en las patentes británicas 821.158, 827.120, 856.372, 927.173, 920.080, 952.931, en las patentes US 3.154.522, 2.801.244, en la patente francesa 1.510.342, así como en la patente belga 718.994. También la obtención de poliisocianatos conteniendo grupos uretano es en si conocida y se puede efectuar por ejemplo, por reacción de polioles con un exceso de poliisocianatos. Como polioles adecuados entran aquellos en consideración que tienen pesos moleculares desde 62 a 5.000, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propandiol-1,3, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, así como los derivados de óxidos alquímico de estos polioles de bajo peso molecular mencionados como ejemplo, que conducen a poliéteres de mayor peso molecular. También entran en consideración según la presente invención los poliésteres que llevan grupos hidroxilo de los márgenes de peso molecular indicados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- Como componentes de partida, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por
5. 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, ciclo-butan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros,
10. 1-isocianato-,3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2,4,- y 2,6-hexahidro-toluilendiisocianato, 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
15. 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-polimetileno-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fos-
20. genación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671.

Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en

25. 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.

Para la obtención de los poliisocianatos modificados se emplean por regla general catalizadores de metal, por

30.

ejemplo, compuestos de bismuto o de estaño. Las aminas se pueden emplear tanto como co-catalizadores, o solas en lugar de los compuestos de metal. Para la catalisis de la reacción de trimerización para la obtención de este tipo de poliisocianatos modificados son bién adecuados, por ejemplo, las aminas y los compuestos del tipo de las bases de Mannich. A continuación se describe, como ejemplo, la obtención de los isocianatos modificados a emplear según la presente invención:

10. Realización del ensayo

Una mezcla de reticulader, compuesta de uno o varios catalizadores, aceleradores de la reacción, así como de uno o varios compuestos orgánicos de cadena corta, de bajo peso molecular, conteniendo varios grupos hidroxilo y/o también grupos amino (>NH , $-\text{NH}_2$) se dosifica mediante una bomba de Bosch a un cabezal mezclador HK donde, simultáneamente, a través de una segunda bomba de Bosch se impulsa toluilendii-socianato. Después de una mezcla intensa fluye la mezcla de reacción con un tiempo de residencia de 20 a 60 segundos a través de un serpentín tratado térmicamente y a continuación hacia un cabezal mezclador con dispositivo agitador. En éste se reúne el isocianato, ahora modificado, mediante mezcla con los demás componentes, por ejemplo, de la receta mencionada en el ejemplo 1, y después de salir del cabezal mezclador se espuma en la forma usual.

En forma correspondiente se efectúa también la obtención del isocianato modificado obtenido por trimerización, partiéndose aquí para la realización de la modificación, por ejemplo, de TDI y de catalizador.

30. Componentes de partida a emplear según la presente

- invención son, además, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 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 compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo poliésteres, polióxetanos, poliolefinas, 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 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 policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:
- ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido

5. trimelítico, anhídrido, ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en 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-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexatriol-(1,2,6), 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 posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico.
- 10.
- 15.
- 20.

- También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes
- 25.
- 30.

- o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,1) o -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se dá preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90% en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios.
5. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patente 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.
- 10.
- 15.

Según la presente invención se pueden emplear también reticuladores de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activo (peso molecular 32 - 400), por ejemplo, aquellos de la clase arriba mencionada como componentes de partida y de iniciación. También la hidrazina y sus derivados así como las alcanolaminas están comprendidas.

20.

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

25.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-

30.

difenil-metilmetano, 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 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.

15. 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.

20. 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, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München,

25.
30.

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

5. 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, monofluorotriclorometano, clorodifluormetano, 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
10. 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, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.
- 15.

20. 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. Como
25. catalizadores entran también en consideración las bases de
- 30.

Mannich, en si conocidas, de aminas secundarias, tales como dimetilamina, y aldehidos, preferentemente formaldehido, o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonilfenol, bisfenol.

5. 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.

10. Como catalizadores entran en consideración, además, las silaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984) por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

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

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

30. 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 esta-

5. No-(II) y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutilestannico dicloruro-dibutilestannico, diacetato dibutilestannico, dialauratodibutilestannico, maleato dibutilestannico y diacetato dioctilestannico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

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

15. 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.

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

20. Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos a 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 grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

30. 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.

5. 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 orgánicos, además reguladores de las células de clase en si conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en si conocida,
10. por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, 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, hollí o creta.
- 15.

- Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma e 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
20. Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.
- 25.

- Los componentes de reacción se hacen reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en si conocida, el procedimiento de prepolimeriza-
- 30.

5. ción 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.

10. Los materiales espumados obtenidos según el procedimiento de la presente invención en forma de bloques o como piezas conformadas se emplean, por ejemplo, como materiales de tapicería, colchones, materiales de embalaje, piezas de automóvil absorbentes de los golpes, láminas para revestimientos y como materiales aislantes.

15. Si la espumación se efectúa en moldes, entonces la mezcla de reacción se introducirá en los moldes. Como materiales para los moldes entran en consideración los metales, por ejemplo, aluminio, o los materiales sintéticos, por ejemplo, resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y se forma el cuerpo conformado.

20. La espumación en el molde se puede realizar de manera que la pieza moldeada tenga en su superficie una estructura celular, pero también se puede realizar de manera que la pieza moldeada tenga 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 espumable formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo en el molde más mezcla de reacción

25.

30. espumable a la que es necesaria para llenar el interior del

molde. En este último de los casos se trabaja bajo "overcharging"; este procedimiento se conoce, por ejemplo, por las patentes US 3.178.490 y 3.182.104.

5. En la espumación en molde se emplean frecuentemente los desmoldeadores en si conocidos.

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

10. El procedimiento de la presente invención se describe con más detalle mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

15. 100 partes en peso de un poliéter del índice OH 470, obtenido por reacción de óxido propilénico con etilendiamina, 0,5 partes en peso de octaato de bismuto como catalizador y 750 partes en peso de tolulendiisocianato (proporción entre 2,4- y 2,6-isómeros 80:20 % en peso) se mezclan entre si en un grupo mezclador y en un trayecto de reacción calentado a 22°C, dispuesto a continuación, se hace reaccionar con un tiempo de residencia de 25 segundos e inmediatamente a continuación se mezcla en un cabezal mezclador de una instalación de espumación usual con los siguientes componentes y se espuma en forma conocida: 100 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por reacción de trimetilolpropano con óxido propilénico y a continuación con óxido etilénico, 3,5 partes en peso de agua, 0,2 partes en peso de un estabilizador de la espuma usual (estabilizador B 3207 de la firma Th.Goldschmidt AG, Essen), 2,0 partes en peso de tricloroetilfosfato, 4,0 partes en peso de dietanolamina.

20. Para la espumación con estos componentes se emplean 30. 64,4 partes en peso del poliisocianato modificado obtenido se-

gún las instrucciones de arrina, que tiene un contenido en NCO de 35 % en peso. El índice es aquí de 95.

5. Se obtiene un material espumado de poliuretano altamente elástico con un peso específico de 28 kg/m^3 y un factor SAG de 2,8 cuyas líneas de caracterización fuerza-deformación prácticamente no muestran ninguna plataforma. La dureza de recalcamiento es de 2,40 KPa con un 40 % de deformación.

Ejemplo 2

10. El ejemplo 2 se realiza análogo al ejemplo 1, pero en lugar de 750 partes en peso de toluilendiisocianato se emplean 1,200 partes en peso y en lugar de 4,0 partes en peso se emplean 3,0 partes en peso de dietanolamina. La cantidad de adición de poliisocianato modificado con un contenido en NCO de 41,4 % es de 50,1 partes en peso (índice 97).

15. El material espumado obtenido es superelástico, tiene un peso específico de 26 kg/m^3 con una dureza de recalcamiento de 0,88 KPa con una deformación del 40 % y un factor SAG de 3,1.

Ejemplo 3

20. Se procede como descrito en el ejemplo 1, pero del isocianato modificado con un contenido en NCO de un 35 % se emplean solo 35,2 partes en peso y adicionalmente se agregan 21,2 partes en peso de toluilendiisocianato (80:20), de manera que, calculado, se obtiene un contenido en NCO de un 40 % en peso para esta mezcla. Se obtiene un material espumado altamente elástico del peso específico 26 kg/m^3 con una dureza de recalcamiento de 1,10 KPa con una deformación del 40 % y un factor SAG de 2,9.

Ejemplo 4

30. 100 partes en peso de un poliéter del índice OH 850,

- que se ha obtenido por reacción de óxido propilénico con trimetilolpropano, 15 partes en peso de etilenglicol, 1,0 partes en peso de octoato de bismuto como catalizador y 2.400 partes en peso de toluilendiisocianato (80:20) se mezclan
5. entre si en un grupo mezclador y se hace reaccionar en un trayecto de reacción a continuación tratando térmicamente a 50°C con un tiempo de residencia de 25 segundos, y a continuación se mezcla en el cabezal mezclador de una instalación de espumación usual con los siguientes componentes y se espuma
10. en forma conocida: 100 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por reacción de trimetilolpropano con óxido propilénico y a continuación con óxido etilénico, 3,5 partes en peso de agua, 0,15 partes en peso de trietilendiamina, 4,0 partes en peso de diisopropanolamina, 2,0 partes en
15. peso de tricloroetilfosfato, 1,0 partes en peso de trietanolamina.

- Para la espumación con estos componentes se emplean 54,4 partes en peso (índice 97) del poliisocianato modificado obtenido según las instrucciones de arriba, que tiene un
20. contenido en NCO de un 41,8 % en peso.

- Se obtiene un material espumado de poliuretano superelástico del peso específico 29 kg/m^3 con una dureza de recalcamiento de 1,47 KPa con una deformación del 40 %. Las líneas de característica de fuerza-deformación no presentan prácticamente ninguna plataforma.
- 25:

Ejemplo 5

- 100 partes en peso de un poliéter del índice OH 915, obtenido por reacción de óxido propilénico con trimetilolpropano, 6,7 partes en peso de una solución al 33 % de la trietilendiamina en dipropilenglicol como catalizador, 1.450 partes
- 30.

5. en peso de toluilendiisocianato (80:20) se mezclan entre si en un grupo mezclador y se hace reaccionar en un trayecto de reacción a continuación, calentado a 25°C, con un tiempo de residencia de 90 segundos y a continuación se mezcla en el cabezal mezclador de una instalación de espumación usual con los siguientes componentes y se espuma en la forma usual:
10. 100 partes en peso de un poliéter del índice OH 28, obtenido por reacción de trimetilolpropano con óxido propilénico y a continuación con óxido etilénico, 3,5 partes en peso de agua, 0,2 partes en peso de trietilendiamina, 0,2 partes en peso de un estabilizador de la espuma usual en el mercado (estabilizador B 3207 de la firma Th. Goldschmidt AG, Essen), 2,0 partes en peso de tricloroetilfosfato, 3,0 partes en peso de dictanolamina.
15. Para la espumación con estos componentes se emplean 52,9 partes en peso (índice 95) del poliisocianato modificado obtenido según las instrucciones de arriba y que tiene un contenido en NCO de 40,4 % en peso.
20. El material espumado altamente elástico tiene un peso específico de 31 kg/m³ con una dureza de recalcamiento de 1,67 KPa con una deformación del 40 %.
- Ejemplo 6
25. 100 partes en peso del poliéter del índice OH 915 del ejemplo 5, 1,1 partes en peso de dioctoato de estaño, 3,3 partes en peso de solución al 33 % de trietilendiamina en dipropilenglicol, 1.430 partes en peso de toluilendiisocianato (80:20) se mezclan entre si en un grupo mezclador y en un trayecto de reacción dispuesto a continuación, calentado a 40°C se hace reaccionar con un tiempo de residencia de
30. 70 segundos y a continuación se mezcla en un cabezal mezclador

5. de una instalación de espumación usual con los componentes mencionados en el ejemplo 5 y se espuma en forma conocida, agregándose 59,2 partes en peso del poliisocianato modificado obtenido según las instrucciones de arriba con un contenido en NCO de un 36,2 % en peso. El índice es 95. El material espumado altamente elástico tiene un peso específico de 34 kg/m^3 con una dureza de recalcamiento de 3,43 KPa con una deformación del 40 %.

Ejemplo 7

10. 95 partes en peso del poliéter del índice OH 915 del ejemplo 5, 0,5 partes en peso de etilenglicol, 2,0 partes en peso de dioctoato de estaño, 1,460 partes en peso de toluilendiisocianato (80:20) se mezclan entre si en un grupo mezclador y en un trayecto de reacción dispuesto a continuación, calentado a 25°C, se hace reaccionar con un tiempo de residencia de 23 segundos y a continuación se mezcla en el cabezal mezclador de una instalación de espumación usual con los componentes mencionados en el ejemplo 5 y se espuma en forma conocida agregándose 52,9 partes en peso del poliisocianato modificado obtenido según las instrucciones de arriba con un contenido en NCO de 40,3 % en peso. El índice es de 95.
- 15.
- 20.

El material espumado altamente elástico tiene un peso específico de 34 kg/m^3 con una dureza de recalcamiento de 2,06 KPa con una deformación del 40 %.

25. Ejemplo 8

30. 1.500 partes en peso de toluilendiisocianato (80:20) 1,0 partes en peso de octoato de bismuto, 2,0 partes en peso de una base de Mannich de dimetilamina, fenol y formaldehído como catalizador, se mezclan entre si en un grupo mezclador y en un trayecto de reacción, dispuesto a continuación, ca-

5. lentado a 100°C, se hace reaccionar con un tiempo de residencia de 8 minutos, después se enfría en un trayecto de enfriamiento ajustado a 20°C con un tiempo de residencia de 2 minutos y a continuación se mezcla en el cabezal mezclador de una instalación de espumación usual con los componentes mencionados en el ejemplo 5 y se espuma en la forma usual agregándose 57,0 partes en peso de un poliisocianato modificado obtenido según las instrucciones de arriba. El índice es 95. El material espumado altamente elástico tiene un peso específico de 44 kg/m³ con una dureza de recalcamiento de 4,91 KPa con una deformación del 40 %.
- 10.

Ejemplo 9

15. Para la obtención del isocianato modificado se procede como descrito en el ejemplo 8, pero el tiempo de residencia asciende a 3 minutos en el trayecto de reacción calentado a 100°C y el tiempo de residencia en el trayecto de enfriamiento ajustado a 20°C es de 2 minutos. La espumación del poliisocianato modificado, así obtenido, con un contenido en NCO de un 45,4 % en peso, se efectúa con los componentes indicados en el ejemplo 5. Según el índice 95 se emplean 47,0 partes en peso del isocianato.
- 20.

El material espumado altamente elástico tiene un peso específico de 34 kg/m³ con una dureza de recalcamiento de 1,18 KPa con una deformación del 40 %.

25.

N O T A

30. 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

5 invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 17 de septiembre de 1.974, bajo el número P 24 44 331.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano, endurecedores en frío, mediante la reacción, en si conocida, de poliisocianatos modificados con compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos del peso molecular 400 a 10.000, en presencia de agua y/o agentes de propulsión orgánicos, y en caso dado
15. catalizadores, estabilizadores de la espuma, agentes de reticulación que llevan átomos de hidrógeno activos del peso molecular 32 a 400, así como ulteriores agentes auxiliares, caracterizado porque el poliisocianato modificado se prepara en una etapa previa inmediatamente antes de la espumación.

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

25. Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SET. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y COMEY
p.p. Firmador: L. Gasto Fernández

