

444 529

3

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 154-Sp.

Int. Cl.:	C08G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS  
ENDURECEDORES EN FRIO, CONTENIENDO GRUPOS URETANO.-

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-  
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-  
mana.

=====

Se describe un procedimiento para la obtención de ma-  
teriales espumados endurecedores en frío, conteniendo grupos  
uretano.

Los materiales espumados que llevan grupos uretano,  
que se obtienen por reacción de poliisocianatos con polioles  
especiales, tienen una amplia aplicación, por ejemplo, en el

terreno de los aislamientos, para la fabricación de elementos estructurales o para fines de tapicería.

5 Ya se conoce la fabricación en moldes de materiales espumados endurecedores en frío, conteniendo grupos uretano, a partir de compuestos con átomos de hidrógeno activos, pre-ferentemente polioles, poliisocianatos, agua y/o otros agentes de propulsión en presencia de emulsionantes, agentes auxilia-  
res y catalizadores, así como aditivos inhibidores de la in-  
10 flamación. Los emulsionantes y los estabilizadores tienen en la mezcla de reacción el cometido de homogenizar los partici-pantes en la reacción y facilitar el proceso de espumación, que se inicia simultáneamente, así como de evitar un hundi-miento de los materiales espumados una vez terminada la for-mación de gas. Los catalizadores se habrán de cuidar de que  
15 los procesos, que se desarrollan durante la formación del ma-terial espumado, sean conducidos en el equilibrio correspon-dientemente deseado y se desarrollen a la velocidad correcta.

20 Para la obtención de materiales espumados endurece-dores en frío, conteniendo grupos uretano, con las propieda-des físicas deseadas, se emplean frecuentemente poliéteres que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, en los cuales, como mínimo aproximadamente un 10 % de los grupos OH existen-tes, son grupos OH primarios y que tienen, por ejemplo, un pe-  
so molecular de 750 - 100.000, preferentemente 4.000 hasta  
25 10.000, por ejemplo, en combinación con poliisocianatos es-peciales.

30 Como poliisocianatos especiales entran en considera-ción, por ejemplo, los así llamados "poliisocianatos modifica-dos", por ejemplo, soluciones de poliisocianatos que llevan grupos biuret en poliisocianatos libres de grupos biuret, y/o

soluciones de poliisocianatos conteniendo como mínimo dos grupos NCO y como mínimo una agrupación de éster de ácido alofánico N,N'-disustituida en poliisocianatos libres de grupos alofanato y/o soluciones de poliisocianatos que llevan grupos uretano en poliisocianatos libres de grupos uretano y/o soluciones de poliisocianatos conteniendo anillos de ácido isocianúrico en poliisocianatos libres de grupos isocianurato.

Los materiales espumados endurecedores en frío, que llevan grupos uretano con las propiedades físicas deseadas, obtenidos por ejemplo, empleando los "poliisocianatos modificados", presentan sin embargo frecuentemente la desventaja de que, especialmente en la espumación por moldeamiento, muestran perturbaciones en forma de burbujas debajo de la superficie del material espumado, que se pueden propagar también hacia el interior de la pieza conformada. Este fenómeno es extraordinariamente desventajoso, por ejemplo, en la fabricación de piezas conformadas, bien sea para la industria del mueble o la industria del automóvil, ya que sobre los materiales de revestimiento finos está formación de burbujas se destaca muy claramente. Mediante el empleo de los copolímeros de polisiloxano-óxido polialquilénico, usuales en el mercado, éste fenómeno no puede ser eliminado, ya que en este caso las más reducidas cantidades de estabilizador originan un encogimiento irreversible y conduce a materiales espumados no utilizables.

Ya se ha intentado eliminar este cuadro perturbador mediante el empleo simultáneo de compuestos de silicio especiales en la obtención de los materiales espumados de poliuretano (véase las publicaciones alemanas DOS 2.232.525, 2.337.140 y 2.246.400). Estos ensayos no han conducido, sin embargo, en la práctica, aún a unos resultados totalmente satisfacto-

5 rios. En especial se ha demostrado que mediante el empleo de los compuestos de silicio, descritos con más detalle en las publicaciones mencionadas, frecuentemente se aprecia un enco-

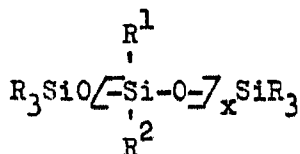
gimimiento del material espumado que no se puede evitar total-

mente.

10 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de materiales espumados, que no encogen, endurecedores en frío, conteniendo grupos uretano, que se basa en el empleo de compuestos de silicio especiales, con el cual se pueden evitar las desventajas mencionadas y se logra la obtención de unos materiales espumados impecables.

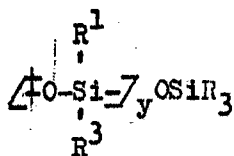
15 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados endurecedores en frío, no encogibles, que llevan grupos uretano, mediante espumación de una mezcla de poliéteres conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 750 a 100.000, poliisocianatos, agua y/o agentes de propulsión orgánicos, compuestos de silicio y en caso dado catalizadores y ulteriores agentes auxiliares, caracterizado porque

20 como compuestos de silicio se emplean aquellos de fórmula general:

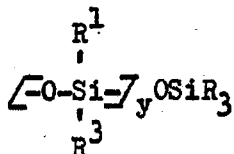


25 donde R significa un resto alquilo con 1 - 3 átomos de carbono, preferentemente CH<sub>3</sub>-, R<sup>1</sup> significa un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, R<sub>2</sub> significa un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, preferente-

30 mente C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, o un grupo



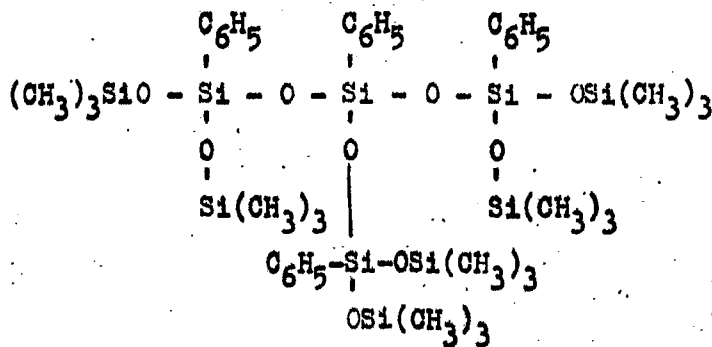
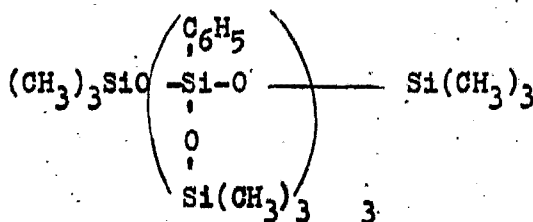
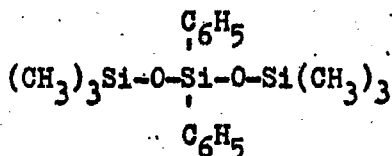
y donde R<sup>3</sup> también significa un grupo



x significa un número de 0 a 20, y y significa un número de 0 a 10, donde dentro de la molécula se pueden presentar distintos valores para y, y el número total de los átomos de Si en la molécula no sobrepasa 60.

Los compuestos de silicio, a emplear según la presente invención, son conocidos y se pueden obtener, por ejemplo, según las enseñanzas de la patente alemana 1.046.049 ó de la publicación alemana 2.135.674.

Ejemplos típicos de los compuestos de silicio a emplear según la presente invención son:



Sorprendentemente se han presentado según la presente invención las siguientes ventajas técnicas:

5 1. Las mezclas de los compuestos de silicio, empleados según la presente invención, son solubles en los polioles empleados y se evitan así dificultades en el almacenamiento. Los aditivos disueltos favorecen la fluidez y la formación de gérmenes en el proceso de espumación, lo que en el caso de la fabricación de materiales espumados por conformación con largos recorridos de fluidez, o bien secciones muy variadas en las

10 condiciones previas para una fabricación óptima.

2. Bajo las condiciones de espumación usual y constitución de la receta usuales se pueden obtener piezas conformadas altamente elásticas con un tacto destacadamente bueno, es decir, que se influencia bien la característica de impresión.

15 3. Especialmente ventajosa es la eficacia graduada de los compuestos de silicio, empleados según la presente invención, en dependencia del número de las unidades de siloxi. Los aditivos de la presente invención se pueden adaptar de esta manera sin dificultad alguna también a las recetas modificadas,

20 donde el efecto de estabilización graduable aporta la ventaja adicional de que las fuerzas para la inyección de espumas conformadas se pueden reducir a un mínimo.

Como componentes de partida, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisocianatos

25 alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Sieffen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato,

30 to, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diiso-

5 cianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 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 mez-  
10 clas 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-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-to-  
luilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, nafti-  
15 len-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4'-,4"-trisisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtie-  
nen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenera-  
ción y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isociana-  
20 tos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclo-  
rados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisociana-  
tos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los  
25 diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 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 iso-  
30 cianato, tal y como se describen, por ejemplo en la patente US 3.001.973, 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 grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisociana-

5           tos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alema-  
na 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret,  
tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394,  
(Patentes US 3.124.605 y 3.201.372), así como en la patente  
10           británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reaccio-  
nes de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo,  
en la patente 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  
15           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, los poliisocianatos conte-  
niendo restos de ácido graso polímeros según la patente US  
3.455.883.

15           Asimismo, es posible emplear los residuos de desti-  
lación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en  
la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disuel-  
tos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados.  
Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliiso-  
20           cianatos antes mencionados.

          Con especial preferencia se emplean, por regla ge-  
neral, los poliisocianatos industrialmente de fácil obten-  
ción, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así  
como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), poli-  
25           fenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen  
por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgena-  
ción ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen  
grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos  
isocianato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos mo-  
30           dificados").

Asimismo, se pueden emplear también isocianatos monofuncionales, tales como propilisocianato, ciclohexilisocianato, fenilisocianato, toluenilisocianato, p-clorofenilisocianato. Su proporción no deberá superar, sin embargo, más de un 20 % de la combinación de isocianato, que se emplea según la presente invención, referido al contenido en isocianato.

Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son también los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, por regla general con un peso molecular de 750 - 100.000. Tales poliéteres, en si conocidos, 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, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) o -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxdifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especial-

5 mente 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 aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Los poliéteres mencionados se pueden modificar también por reacción con cantidades inferiores a las equivalentes de poliisocianato.

10 Los poliéteres de alto peso molecular, a emplear según la presente invención, se pueden emplear asimismo en mezcla con compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activos, del peso molecular hasta 750, o en mezclas (hasta un 50 % en peso, referido al poliéter) con otros compuestos de mayor peso molecular con átomos de hidrógeno activo. Como compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activo, entran en consideración, ante todo, los compuestos que llevan grupos hidroxilo. Como ejemplo sean mencionados etilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 15 glicerina, trimetilolpropano, aceite de ricino, o también los productos de adición (pesos moleculares, por regla general, de 200 a 750) de óxidos de alquileo, tales como, por ejemplo, 20 óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, con tales compuestos de bajo peso molecular con átomos de hidrógeno activos o con agua. Otros compuestos de mayor peso molecular con átomos de hidrógeno activos son los compuestos en sí conocidos, tales como poliésteres, poliacetales, poliéteres, poliésteramidas, policarbonatos.

25 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-(1,3), 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 que 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 úrea, 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 "Polyrethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, 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,

30

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-sustituídos 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 agentes de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, 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- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de

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, trisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alqu-  
10                   lénicos, 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, (correspondiente a la patente US 3.620.984), por ejemplo,  
15                   2,2,4-trimetil-2silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

                  Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquil-  
20                   amónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxi- do sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotriazinas.

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

                  Como compuestos orgánicos de estaño entran preferen-  
30                   temente 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 Hóchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

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 100.000.

Según la presente invención, se pueden emplear también, al mismo tiempo, aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes.

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 oléica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecil-bencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran, ante todo, en consideración los poliétersiloxanos hidroxolubles, 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 las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

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 sí conocida, 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, 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 influsorios, 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 1.966, 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.

La fabricación de material espumado se efectúa, según la presente invención, preferentemente por espumación en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido. En el molde de espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo conformado. La espumación en el molde se puede realizar de manera que la pieza conformada muestre estructura celular en su superficie, pero también se puede realizar de manera que la pieza conformada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención, se puede proceder aquí introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable, de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para llenar el interior del molde con material espumado. En este último de los casos se trabaja con "overcharging"; este modo de trabajo se conoce, por ejemplo, por las patentes americanas US 1.178.490 y 3.182.104.

En el espumado en molde se emplean frecuentemente

los "desmoldeadores externos" en sí conocidos, tales como aceites de silicona. Pero también se pueden emplear los así llamados "desmoldeadores internos", en caso dado con los desmoldeadores externos, tal y como se conocen por las publicaciones alemanas DOS 2.121.670 y 2.307.589.

5

Según la presente invención, se preparan materiales espumados que endurecen en frío (véase la patente británica 1.162.517, la publicación alemana DOS 2.153.086). Naturalmente, según la presente invención también es posible la obtención de materiales espumados que se han espumado brevemente.

10

Los productos que se obtienen según la presente invención tienen los usos en sí conocidos, por ejemplo, como materiales de tapicería.

15

Instrucciones de obtención y aislamiento para los compuestos de silicio a emplear según la presente invención

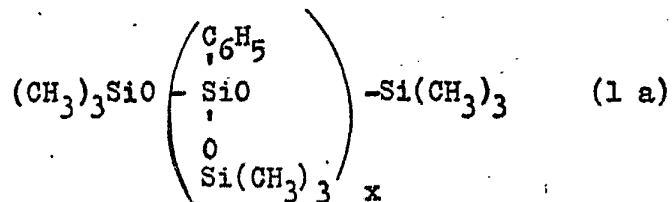
Según las enseñanzas de la patente alemana 1.046.049 se prepara una mezcla de fenilmetilpolisiloxanos polímero-homólogos.

20

Instrucciones de elaboración A:

La mezcla se descompone a través de una destilación fraccionada a través de una columna de cuerpos de relleno. Se recogen las siguientes fracciones de compuestos de silicio de fórmula general:

25



1. 90°C/1 mmHg

30

Composición:  $x = 0$       2,5 % en peso  
 $x = 1$       97,5 % en peso

2. 158°C/0,8 mmHg	x = 1	1 % en peso
	x = 2	98,5 % en peso
	x = 3	0,5 % en peso
3. 195°C/0,3 mmHg	x = 2	10 % en peso
	x = 3	85 % en peso
	homólogos superiores	5 % en peso

#### Instrucciones de elaboración B

La mezcla de fenilmetilpolisiloxanos polímero-homólogos se descompone por destilación sin columna de fraccionamiento. Primeramente se recoge el producto previo bajo presión normal hasta 150°C en el pie de la destilación. Después se destilan todas las partes evaporables a una presión de 0,5 mm Hg hasta 255°C de temperatura en pie. El destilado muestra la siguiente composición:

compuestos de silicio de la fórmula general (1 a) antes mencionada, con	x = 1	64 % en peso
	x = 2	22,3 % en peso
	x = 3	3,3 % en peso

El residuo se compone, según indica el cromatograma de gel, principalmente de compuestos de silicio de fórmula (1 a) con x = 3, así como los homólogos siguientes superiores, mientras los homólogos más altos, aún con hasta unos 22 átomos de Si, solo están contenidos en cantidades de en total un 10 % en peso. El peso molecular medio de este residuo (promedio numeral) asciende a unos 1000. El destilado obtenido bajo presión más reducida y el residuo se mezclan en proporción de 55 : 45 partes en peso.

#### Ejemplos

a) Los 5 ejemplos mencionados a continuación se realizan bajo condiciones de procedimiento y de ensayo idénticas.

Temperatura de los componentes: +25°C

Velocidad del agitador: 2000 r.p.m.

Tiempo de mezcla: 10 segundos

Exactitud en la dosificación

propilenglicol, isocianato  $\pm 0,1$  g

5

agua, compuesto de silicio,

diazabicyclo-2,2,2-octano

trietanolamina y trietilamina

}  $\pm 0,002$  g

b) Las resistencias de flujo mencionadas se determinaron según el método "Dow-air-flow" en mm de columna de agua (mm c.a.) y son una medida de la abertura de las células.

10

Las presiones de impulsión se determinaron en cuerpos de ensayo según DIN 53 577 (ensayo de presión) como diferencia de presión entre el primer proceso de recalcamiento en el material virgen y el cuarto proceso de recalcamiento.

15

Estos son ampliamente independientes del peso específico en bruto.

#### Ejemplo 1

A. 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se modificó con óxido etilénico de manera que en posición final resultasen un 60 % de grupos hidróxilo primarios con un índice OH de 35,

20

2,5 partes en peso de agua,

0,6 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano

1,0 partes en peso de trietanolamina,

25

1,0 partes en peso de trietilamina.

B. 1,0 partes en peso de los compuestos de silicio obtenidos según las instrucciones de elaboración A, de fórmula (1 a) con  $x = 1$ , se mezclan y se hace reaccionar en un molde con

C. 41,4 partes en peso de una mezcla de isocianato que se

30

compone en un 40 % en peso de una mezcla de toluilendiisociana-

5 to (2,4- y 2,6-isómeros en proporción 65 : 35) y un 60 % en peso de una poliisocianato de polifenil-polimetileno (viscosidad unos 200 cP a 25°C). El poliisocianato de polifenil-polimetileno se obtuvo por condensación de anilina-formaldehído con ulterior fosgenación.

D. Se obtiene un material espumado de las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	DIN 53420	(kg/m <sup>3</sup> )	45
Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	60
10 Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	100
Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	2,0
Resistencia a la corriente		(mm Ws)	30
Fuerza de impulsión		(N)	8
Estructura de poros			semifina

15 Ejemplo 2

A. La mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 1, bajo A,

B. 1,0 partes en peso de los compuestos de silicio obtenidos según las instrucciones de elaboración A de fórmula (1 a) con x = 2, se mezclan y se hace reaccionar con,

20 C. 41,4 partes en peso de una mezcla de isocianato descrita en el ejemplo 1 bajo C.

D. Se obtiene un material espumado de las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia a la corriente	(mm Ws)	50
25 Fuerza de impulsión	(N)	25
Estructura de poros		fina

Ejemplo 3

A. La mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 1, bajo A,

30 B. 1,0 partes en peso de los compuestos de silicio obtenidos bajo las instrucciones de elaboración A de fórmula (1 a)

con  $x = 3$ , se mezcla con,

C. 41,4 partes en peso de una mezcla de isocianato descrita en el ejemplo 1, bajo C.

D. Se obtiene un material espumado de las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia a la corriente (mm Ws) ca. 300

Fuerza de impulsión (N) ca. 60

Estructura de poros muy fina

Ejemplo 4

A. La mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 1, bajo A,

B. 0,3 partes en peso del compuesto de silicio descrito en el ejemplo 3, se mezclan y se hace reaccionar con

C. 41,4 partes en peso de una mezcla de isocianato descrita en el ejemplo 1.

D. Se obtiene un material espumado de las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia a la corriente (mm Ws) 80

Fuerza de impulsión (N) 40

Ejemplo 5

A. La mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 1, bajo A.

B. 1,0 partes en peso de los compuestos de silicio obtenidos según las instrucciones de elaboración A, de fórmula (1 a) de la siguiente composición:

$x = 1$  80 % en peso

$x = 2$  15 % en peso  $x = 1.25$

$x = 3$  5 % en peso

se mezclan y se hace reaccionar con

C. 41,4 partes en peso de la mezcla de isocianato descrita en el ejemplo 1, bajo C,

D. Se obtiene un material espumado de las siguientes propie-

dades mecánicas:

Resistencia a la corriente	(mm Ws)	30
Fuerza de impulsión	(N)	8
Estructura de poros		semifina - fina

5

Los ejemplos 1 - 5 indican que

a) mediante la selección del compuesto empleado según la presente invención o

b) mediante la variación de la concentración de este compuesto, ó

10

c) mediante una mezcla adecuada de estos compuestos, ó

d) mediante una combinación de las medidas a) - c)

es excelentemente posible ajustar en forma dirigida las aberturas de las células, las fuerzas de presión y las estructuras de los poros de los materiales espumados y graduarlos escalonados a escala en un amplio margen.

15

Aquí no tangencia la actividad durante la fabricación de la espuma (tiempo de iniciación, tiempo de subida, tiempo de fraguado).

Ejemplo 6

20

A. 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano que con óxido etilénico se modifica de manera que en posición final resultasen un 60 % de grupos hidroxil primarios con un índice OH de 28,

3,2 partes en peso de agua

25

0,15 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano y

B. 0,1 partes en peso del metilfenilpolisiloxano obtenido según las instrucciones de elaboración B, se mezclan y se hace reaccionar con

30

C. 39,0 partes en peso del isocianato descrito a continuación en un molde cerrado:

5 A. una mezcla de 225 partes de una mezcla de 80 % en peso de 2,4- y 20 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato y 274 partes de 4,4'-difenilmetandiisocianato se agregan a 60°C 20 partes de 1,2-propilenglicol y se hace reaccionar en un molde de metal durante 30 minutos. Después de agregar 1 parte de  $\beta$ -feniletilenimina se calienta a 130°C. La trimerización, que se realiza a esta temperatura, se para después de 2½ horas, con un contenido en NCO en la mezcla de reacción de un 26,5 %, mediante adición de 1 parte de p-toluenosulfonato de metilo.

10 Después de diluir con 624 partes de mezcla al 80/20 % en peso de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato se obtiene una solución de poliisocianato que se caracteriza por los valores %NCO: 38,4;  $c_{P_{25}^{\circ}C}:24 n_D^{50} = 1,5738$ .

15 D. Se obtiene un material espumado en molde de las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	DIN 53420	( kg/m <sup>3</sup> )	43
Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	130
Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	120
Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	3,3

20 Ejemplo 7.

A. La mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 6, bajo A,  
B. 1,0 partes en peso del siloxano, obtenido según las instrucciones de obtención de trimetilclorosilano y difenilcorosilano del peso molecular 361, se mezclan y se hace reaccionar con

25 C. 39,0 partes en peso de la mezcla de isocianato descrita en el ejemplo 6, bajo C.

30 D. Se obtiene un material espumado de las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	DIN 53420	(Kg/m <sup>3</sup> )	44
Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	135
Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	110
Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	3,5

5

Ejemplo 8

10

A. 50 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano que se modificó con óxido etilénico de manera que en posición final se encontrase un 60 % de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28 y 50 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano que se modificó con óxido etilénico de manera que resultasen en posición final un 70 % de grupos hidroxilo primarios, que además se había inyectado con acrilonitrilo y estireno en proporción de 60:40 y tenía un índice OH de 28,

15

2,7 partes en peso de agua,  
0,15 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano (como catalizador),  
0,08 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter (como catalizador), y

20

B. 0,5 partes en peso del metilfenilpolisiloxano obtenido según las instrucciones de elaboración B se mezclan y se hace reaccionar en un molde con,

25

C. 34,0 partes en peso de una mezcla de toluidiisocianato (2,4- y 2,6-isómero en proporción en peso de 80 : 20 %) y 20,0 partes en peso de un poliisocianato de polifenil-polimetileno, obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación.

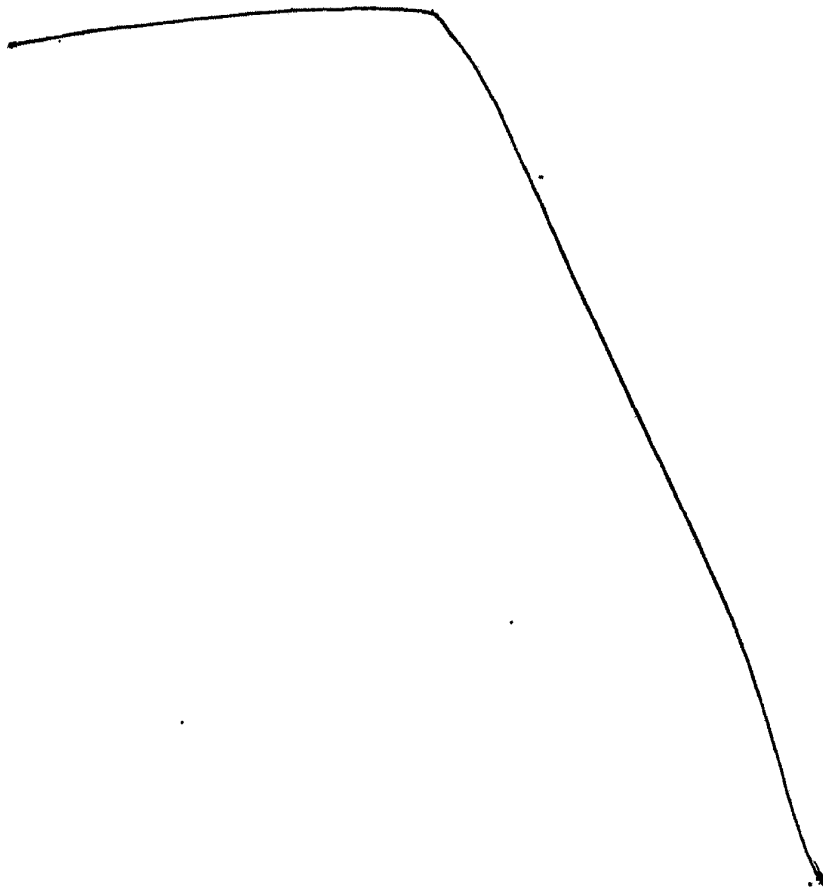
30

D. Se obtiene un material espumado en molde de las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	DIN 53420	(kg/m <sup>3</sup> )	43
Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	170
Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	170
Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	4,1

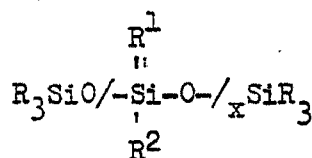
5

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.

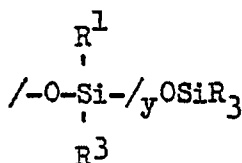


REIVINDICACIONES

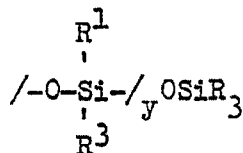
5 1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados endurecedores en frío, conteniendo grupos uretano, caracterizado porque se hacen reaccionar polieteres conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 750 a 100.000 poliisocianatos, agua y/o agentes de propulsión orgánicos, compuestos de silicio, de fórmula general:



10 donde R significa un resto alquilo con 1 - 3 átomos de carbono, preferentemente CH<sub>3</sub>-, R<sub>1</sub> significa un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, R<sub>2</sub> significa un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o un grupo



15 y donde R<sup>3</sup> también significa un grupo



20 x significa un número de 0 a 20, y significa un número de 0 a 10, donde dentro de la molécula se pueden presentar distintos valores para y, y el número total de los átomos de Si en la molécula no sobrepasa 60, y en caso dado catalizadores y ulteriores agentes auxiliares.

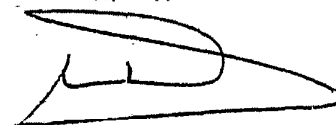
2.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados endurecedores en frío, conteniendo grupos uretano,

tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de Mayo 1937

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'B' followed by a series of loops and a long horizontal stroke extending to the right.