



PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO P 25 13 817.4			(32) FECHA 27 de marzo de 1.975			(33) PAIS ALEMANIA		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD			(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G			(62) PATENTE DE LA OIE ES INDIGENANA		
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS CONFORMADOS								
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.								
(72) INVENTORES Hermann Schäfer; Christian Weber								
(73) TITULAR (ES)								
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO								

La obtención de los cuerpos conformados de materiales espumados de poliuretano con superficie compacta por espumación en molde ya es, en principio, conocida (véase, por ejemplo, la publicación alemana DAS 1 196 864). Esto se efectúa, por ejemplo, mediante llenado en un molde de una mezcla reactiva y espumable a base de compuestos con varios átomos de hidrógeno reactivos y poliisocianatos. Como compuestos con átomos de hidrógeno reactivos entran en consideración, ante todo, los poliéteres y poliésteres que llevan grupos hidroxilo, mientras como ejemplos de poliisocianatos son de mencionar los 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, sus mezclas de isómeros así como el polifenilpolimetilenoisocianato obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. Como agente de propulsión sirven, por ejemplo, el agua y/o los hidrocarburos flúor-clorados. Por lo general, también se emplean los catalizadores, que son conocidos para la obtención de materiales espumados de poliuretano. Mediante selección adecuada de los componentes es posible, según este procedimiento, obtener variantes tanto elásticas como también rígidas o bien todas las que se encuentran entre estos grupos.

Los materiales espumados de poliuretano con piel exterior compacta, los así llamados materiales espumados integrales, se obtienen desde hace tiempo en escala industrial (Kunststoffe 60 [1970], N° 1, páginas 3 - 7).

Para piezas conformadas de alta sollicitud se seleccionan especialmente las materias primas de constitución lineal o bien ligeramente ramificadas, que después de la elaboración dan unos materiales con un cuadro de propiedades similar a los elastómeros. Estas piezas conformadas se han introducido, por ejemplo, en la industria del automóvil.

La elaboración de las materias primas se efectúa preferentemente según el así llamado procedimiento de moldeo por inyección de reacción (procedimiento RSG). Se trata aquí de una técnica de llenado, en la que los componentes de partida líquidos, altamente activos, se introducen en brevísimo plazo en el molde a través de grupos dosificadores de alta presión con alto rendimiento y mezcla en así llamados cabezales mezcladores gobernados por fuerza. Con esta técnica se preparan piezas conformadas de 6 - 10 kg según el espesor de pared en 2 - 4 minutos. Generalmente, se hacen reaccionar para estas piezas conformadas mezclas de compuestos polihidroxílicos ampliamente lineales con alto peso molecular, butandiol-1,4 como prolongador de cadenas y agentes propulsores con di- o bien poliisocianatos. Para la finalidad de empleo mencionada deberán presentar estos elastómeros PUR una dependencia del módulo de elasticidad lo más reducida posible de la temperatura. Bajo calor deberán ser suficientemente rígidos, pero, sin embargo, bajo frío aún ser flexibles.

Se ha descubierto que esta propiedad se cumple si como prolongador de cadenas se emplea etilenglicol. Como desventaja presentan los materiales así preparados, sin embargo, un endurecimiento extremadamente insuficiente en su superficie en el momento del desmoldeado (falta de "green strength"). Esta falta de "green strength" se expresa como una formación de grietas en la superficie de la pieza conformada al doblar y a un soltado de la capa superficial hasta a las temperaturas de herramienta de 50°C. Además se observa que la salida en las superficies hermetizantes de una herramienta es de gran fragilidad, no da una película coherente y, por lo tanto, dificulta la limpieza de la herra-

mienta. Si bien, estas propiedades se pueden mejorar ligeramente elevando la temperatura de la herramienta, esta medida tiene para la rigidez de una pieza conformada en el momento del desmoldeamiento una influencia negativa. Una fabricación en escala industrial de piezas conformadas por el procedimiento RSG, que corresponda a todas las exigencias de la práctica, por lo tanto, casi no es posible al emplear simultáneamente etilenglicol como agente prolongador de cadena.

Como ahora se ha descubierto sorprendentemente, es posible obtener piezas conformadas con excelente "green strength" según el procedimiento descrito, si al etilenglicol se le mezcla como mínimo otro compuesto polihidroxílico, es decir, cuando como prolongador de cadenas se emplea una mezcla de, como mínimo, dos compuestos polihidroxílicos. Un desmoldeamiento de moldes con recortes traseros donde la pieza conformada se ha de dilatar mucho, se logra por los elastómeros PUR sin la formación de grietas en la superficie.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de cuerpos conformados con zona marginal compacta y núcleo celular de elastómeros de poliuretano mediante espumación en molde de una mezcla de reacción espumable a base de

- a) poliisocianatos orgánicos,
- b) compuestos polihidroxílicos con el peso molecular entre 1800 y 10.000,
- c) una mezcla de poliol con un peso molecular medio inferior a 400, como agente prolongador de cadenas,
- d) los agentes propulsores usuales y
- e) en caso dado, los agentes auxiliares y aditivos en sí co-

nocidos en la química de los poliuretanos, que se caracteriza porque como agente prolongador de cadenas c) se emplea una mezcla de i) etilenglicol con ii) como mínimo un ulterior poliol del peso molecular inferior a 1800.

5            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 W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 10 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-isocianato-15 metil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, 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-fenilendiisocia-20 nato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4', 4"-trisisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las 25 patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Pa-30 tente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana

1.092.007, (Patente US 3.152.162), los 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 5 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en 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 10 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos 15 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 británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que 20 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, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según 25 la patente US 3.455.883.

Componentes de partida a) preferentes son los difenilmetan-diisocianatos conteniendo grupos carbodiimida y/o uretónimina, tal y como se obtienen según la patente alemana 1.092.007 (Patente US 3.152.162), o los poliisocianatos 30 que llevan grupos uretano, tal y como se obtienen por reac-

ción de 1 mol de 4,4-diisocianatodifenilmetano con 0,05 -  
0,3 moles de dioles o trioles de bajo peso molecular, prefe-  
rentemente polipropilenglicoles con un peso molecular infe-  
rior a 700. Asimismo se emplean, con preferencia, las mez-  
5 clas de los poliisocianatos mencionados en último lugar.

Como componente b) se emplean, en el procedimiento  
de la presente invención, preferentemente polihidroxipolial-  
quilenpoliéteres del peso molecular entre 1800 y 10.000,  
preferentemente entre 2000 y 5000. Los poliésteres que lle-  
10 van como mínimo 2, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo,  
que entran en consideración según la presente invención, son  
aquéllos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por  
polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico,  
óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxi-  
15 do estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo,  
en presencia de  $BF_3$ , o por adición de estos epóxidos, en ca-  
so dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de  
iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como  
alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propi-  
20 lenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidi-  
fenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiami-  
na, Según la presente invención, también entran en conside-  
ración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen,  
por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y  
25 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos po-  
liéteres 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 poliéte-  
res modificados por polímeros de vinilo, tal y como se ob-  
30 tienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acril-

nitrilo 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.

5 Proporcionalmente se pueden emplear poliésteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteramidas, que llevan grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

10 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 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 oleico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo,

15

20

25

30

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, 5 hexantriol-(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 10 posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

De entre los poliésteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo 15 mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioésteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter. 20

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenil-metilmetano, hexandiol y formaldehído. También por 25 polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, 30 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.

5 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.

10 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 15 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, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

20 Con preferencia se emplean, en el procedimiento de la presente invención, los polihidroxipoliéteres clásicos de la química de los poliuretanos con un peso molecular entre 1800 y 10.000, preferentemente 2000 y 5000, con 2 ó 3, con especial preferencia dos grupos hidroxilo, como único componente b). También se pueden emplear las mezclas de los 25 poliéteres con dos o tres grupos hidroxilo.

La mezcla de agente prolongador de cadena c) esencial según la presente invención, se compone de (i) etilenglicol en mezcla como mínimo con un ulterior poliol con un peso molecular inferior a 1800 (ii), donde el componente (ii) 30 se emplea preferentemente en cantidades de un 5-30 % en peso,

referido a (i) + (ii). La mezcla tiene un peso molecular medio inferior a 600.

5 Esta cantidad del componente (ii) demostró ser conveniente para lograr, por una parte, una mejora suficiente del "green strength", pero, por otra parte, para obtener el cuadro de propiedades deseado de una reducida dependencia del módulo de elasticidad de la temperatura.

10 La mezcla prolongadora de cadenas c) se emplea, por lo demás, en el procedimiento de la presente invención preferentemente en cantidades de 10 - 30, especialmente 15 - 25 % en peso, referido al componente b).

15 Ejemplos de compuestos adecuados, que sólo o en mezcla representan el componente (ii), son compuestos hidroxílicos di- o bien polifuncionales arbitrarios con un peso molecular inferior a 1800, tales como, por ejemplo, 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, hexantriol-20 (1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Naturalmente, también son adecuados los 25 polioles que contienen ulteriores heteroátomos, tales como nitrógeno o bien azufre o enlaces dobles, tal como N-metil-dietanolamina, N-etildietanolamina, di- $\beta$ -hidroxi-etilanilina, N-ciclohexildietanolamina, trietanolamina, sulfuro di- $\beta$ -hidroxietílico, buten-(2)-diol-1,4, di- $\beta$ -hidroxietilúrea, 30 di- $\beta$ -hidroxietiluretano.

También son adecuados los polialquilenglicoléteres, obtenidos por adición de óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano a, por ejemplo, alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes o aminas.

Para el presente procedimiento son especialmente adecuados los di- y trioles, que poseen un peso equivalente hidroxilo entre 30 y 600, preferentemente 30 y 250, y que poseen grupos hidroxilo primarios. Preferentemente se emplea como componente (ii) el trimetilolpropano. Asimismo tienen preferencia la trietanolamina y el hexandiol-1,6.

Según la presente invención, como agente de propulsión d) 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, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, 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 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 frecuente-

mente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquéllos 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-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil- $\beta$ -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-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 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, (correspondiente a la patente US 3.620.984), por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

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. Como catalizadores se pueden emplear también las hexa-

hidrotriazinas.

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

5            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  
10 ejemplo, óxido dibutilestánnico, dicloruro dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dialaurato dibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

15            Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-  
Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-  
Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas  
20 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  
25 un peso molecular de 400 a 10.000.

Según la presente invención, se pueden emplear simultáneamente agentes tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma). Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de  
30 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 dodecibencenosulfónico o ácido dinaf-  
5 tilmetanodisulfónico, 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 hidrosolubles.  
10 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 2.764.565.

Según la presente invención se pueden emplear  
15 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 conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes  
20 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  
25 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  
30 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 fungiestá-  
tico y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo  
5 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 pági-  
nas 103 a 113.

En el procedimiento de la presente invención se  
10 dimensiona la cantidad de poliisocianato (componente a)) por  
lo demás preferentemente, de manera que en la mezcla espuma-  
ble esté presente un índice de isocianato de 90 - 120, es-  
pecialmente 95 - 110. Bajo índice isocianato se entiende  
aquí el cociente del número de grupos isocianato y del núme-  
15 ro de los grupos reactivos con respecto al isocianato, mul-  
tiplicado por 100.

En la realización del procedimiento de la presen-  
te invención se trabaja preferentemente según la técnica  
de moldeo por inyección de reacción conocido (procedimiento  
20 RSG). La cantidad de la mezcla espumable introducida en el  
molde se dimensiona, por lo general, preferentemente de mane-  
ra que el cuerpo conformado tenga un peso específico de 0,8 -  
1,1 g/cm<sup>3</sup>.

También en la realización del procedimiento de la  
25 presente invención se pueden emplear simultáneamente los  
agentes desmoldeadores internos pertenecientes al actual  
estado de la técnica, tal y como se describen, por ejemplo,  
en las publicaciones alemanas DOS 1 953 637 ó bien 2 121 670.

Los cuerpos conformados obtenibles según el proce-  
30 dimiento de la presente invención son especialmente adecua-

dos para la obtención de barras parachoques flexibles para automóviles o bien elementos de carrocería.

Ejemplos

5 La elaboración de las materias primas mencionadas en los ejemplos a continuación se efectúa con máquinas de toberización, que trabajan según el principio de inyección de contracorriente (máquinas HK de la Maschinenfabrik HENNECKE GmbH., 5205 St. Augustin 1).

10 Para las comprobaciones mecánicas se preparan placas con las dimensiones 120 x 20 x 0,40 cm en un molde de placas calentable de Constructal 20/52. El llenado del molde se efectúa desde el lado longitudinal a través de una cola-  
15 da de barra. Como agente desmoldeador se empleó acmosil P 180 ST (ACMOS Chem. Fabrik Tietjen & Co., 2800 Bremen 1, Postfach 833). En principio, se pueden emplear para la invención, sin embargo, también otros agentes desmoldeadores a base de cera o bien de silicona. La invención no está limitada a las máquinas mencionadas, con igual éxito se pueden emplear máquinas de mecanismos agitadores así como má-  
20 quinas con mezclado por fricción.

Ejemplo 1 (comparación)

69,50 partes en peso de un poliéter lineal del índice OH 28, que se ha obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a propilenglicol,  
25 9,80 partes de un poliéter del índice OH 35, que se ha obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a trimetilolpropano,

- 17,00 partes en peso de etilenglicol,
- 0,10 partes en peso de agua,
- 0,48 partes en peso de trietilendiamina,
- 0,03 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico y
- 5 3,20 partes en peso de cloruro metilénico

se reúnen para formar un componente polioliol y se elabora con 91,00 partes en peso de una mezcla de dos poliisocianatos con un contenido en isocianato del 28 %. La mezcla de los poliisocianatos tiene la siguiente composición:

- 10 25 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y difenilmetandiisocianato con un contenido en isocianato del 23 %,
- 75 partes en peso de un difenilmetandiisocianato parcialmente carbodiimidizado con un contenido en isocianato de un
- 15 30 %.

La temperatura de las materias primas asciende a 45°C, la temperatura del molde de placa se ajusta a 50°C. El tiempo de residencia en el molde es de 2 minutos.

- 20 El elastómero de poliuretano obtenido presenta después del desmoldeamiento un soltado parcial de la piel en la superficie así como al doblar una fuerte formación de grietas en la zona marginal.

- 25 Mediante elevación de la temperatura del molde de placa a 70°C se puede evitar el soltado de la piel, pero, sin embargo, en la zona marginal se sigue presentando formación de grietas. La placa de ensayo se trata térmicamente a 120°C durante una hora. En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

30	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	990
	Resistencia a la tracción (MPa)	20,6

	Alargamiento a la rotura (%)	181	
	Resistencia al ulterior rasgado sin corte (kN/m)	78	
5	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	12,3	
	Dureza Shore-D	51	
	Módulo de elasticidad (MPa) +65°C	115	
		RT	220
		-30°C	530
10	<u>Ejemplo 2</u>		
	69,50 partes en peso de un poliéter lineal del índice OH 28, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a propilenglicol,		
15	9,80 partes en peso de un poliéter del índice OH 36, obtenido por adición de óxido propilénico y ulterior adición de óxido etilénico a trimetilolpropano,		
	15,40 partes en peso de etilenglicol y 1,60 partes en peso de trimetilolpropano como mezcla prolongadora de cadenas,		
	0,10 partes en peso de agua,		
20	0,48 partes en peso de trietilendiamina,		
	0,03 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico y 3,20 partes en peso de cloruro metilénico		
	se reúnen a un componente polioliol y se elabora con 89,00 partes en peso de la mezcla de poliisocianato del ejemplo 1.		
25	La temperatura del molde, la temperatura de las materias primas y el tiempo de residencia en el molde se ajustan como en el ejemplo 1. El elastómero PUR obtenido se puede desmoldear sin perturbaciones en la superficie y al doblar no presenta formación de grietas en la zona marginal.		
30	La placa de ensayo se trató térmicamente durante una hora a 120°C.		

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	997
	Resistencia a la tracción (MPa)	18,9
5	Alargamiento a la rotura (%)	164
	Resistencia al ulterior rasgado sin corte (kN/m)	80
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	10,9
10	Dureza Shore-D	51
	Módulo de elasticidad (MPa)	+65°C 100
		RT 240
		-30°C 700

Ejemplo 3.

- 15 70,00 partes en peso de un poliéter lineal del índice OH 28 del ejemplo 1,
- 10,00 partes en peso del poliéter del índice OH 35 del ejemplo 1;
- 20 16,00 partes en peso de etilenglicol y 3,50 partes en peso de hexandiol-1,6 como mezcla prolongadora de cadenas,
- 0,50 partes en peso de trietilendiamina,
- 0,05 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico y
- 3,00 partes en peso de monofluorotriclorometano
- 25 se mezclan y se elabora con 92,5 partes en peso de la mezcla de poliisocianato del ejemplo 1.

Las condiciones del procedimiento se ajustan como en el ejemplo 1.

- 30 El elastómero PUR obtenido se puede desmoldear sin perturbaciones en la superficie y al doblar no presenta formación de grietas en la zona marginal.

La placa de ensayo se trata térmicamente durante media hora a 120°C.

En la placa de ensayo se aprecian los siguientes valores mecánicos:

5	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	1006
	Resistencia a la tracción (MPa)	25,2
	Alargamiento a la rotura (%)	195
	Resistencia al ulterior rasgado sin corte (kN/m)	90
10	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	15,3
	Dureza Shore-D	56
	Módulo de elasticidad (MPa)	+65°C 140
		RT 360
15		-30°C 1070

Ejemplo 4

75,00 partes en peso del poliéter lineal del índice OH 28 del ejemplo 1,

20 8,40 partes en peso del poliéter del índice OH 35 del ejemplo 1,

10,00 partes en peso de etilenglicol y 0,84 partes en peso de trietanolamina como mezcla prolongadora de cadenas,

0,10 partes en peso de agua,

0,50 partes en peso de trietilendiamina,

25 0,03 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico,

3,30 partes en peso de monofluorotriclorometano así como

1,70 partes en peso de cloruro metilénico

se mezclan y se elabora con 59,5 partes en peso de la mezcla de poliisocianato del ejemplo 1. Se ajustan las condiciones

30 de procedimiento como en el ejemplo.1.

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	908
	Resistencia a la tracción (MPa)	12,2
5	Alargamiento a la rotura (%)	234
	Resistencia al ulterior rasgado sin corte (kN/m)	54
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	5,3
10	Dureza Shore-D	35
	Módulo de elasticidad (MPa)	+65°C 34
		RT 75
		-30°C 290

Ejemplo 5

15 100,00 partes en peso de la mezcla polioli del ejemplo 2 se elaboran con 107,50 partes en peso de un producto de reacción de tripropilenglicol y difenilmetandiisocianato con un contenido en isocianato de un 23 %. Se ajustan las condiciones de procedimiento como en el ejemplo 1. El elastómero PUR  
20 obtenido se puede desmoldear sin perturbaciones en la superficie y al doblar no presenta formación de grietas en la zona marginal.

La placa de ensayo se trata térmicamente durante media hora a 120°C.

25 En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	1008
	Resistencia a la tracción (MPa)	20,3
	Alargamiento a la rotura (%)	219
30	Resistencia al ulterior rasgado sin corte	

	(kN/m)	110
	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	14,4
	Dureza Shore-D	62
5	Módulo de elasticidad (MPa)	+65°C 170
		RT 580
		-30°C

Ejemplo 6

- 10 40,00 partes en peso del poliéter lineal del índice OH 28 del ejemplo 1,  
40,00 partes en peso del poliéter del índice OH 35 del ejemplo 1,  
15 15,20 partes en peso de etilenglicol y 0,80 partes en peso de trimetilolpropano, como prolongador de cadenas,  
0,10 partes en peso de agua,  
0,48 partes en peso de trietilendiamina,  
0,03 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico y  
3,20 partes en peso de cloruro metilénico  
20 se reúnen a un componente polioliol y se elabora con 86,50 partes en peso de la mezcla de poliisocianato del ejemplo 1.

El elastómero PUR obtenido se puede desmoldear sin perturbaciones en la superficie y al doblar no presenta formación de grietas en la zona marginal.

25 La placa de ensayo se trata térmicamente durante 45 minutos a 120°C.

En la placa de ensayo se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	988
Resistencia a la tracción (MPa)	20,0

	Alargamiento a la rotura (%)	189
	Resistencia al ulterior rasgado sin corte (kN/m)	94
5	Tensión de tracción con un alargamiento del 50 % (MPa)	10,4
	Dureza Shore-D	50
	Módulo de elasticidad (MPa) +65°C	87
	RT	180
	-30°C	580

10

NOTA .-

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.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos conformados con zona marginal compacta y núcleo celular de elastómeros de poliuretano por espumación en molde de una mezcla de reacción espumable a base de
- a) poliisocianatos orgánicos,
  - b) compuestos polihidroxílicos del peso molecular entre 1800 y 10.000,
  - c) una mezcla de polioli con un peso molecular medio inferior a 600, como agente prolongador de cadena,
  - d) los agentes propulsores usuales y
  - e) en caso dado, agentes auxiliares y aditivos en sí conocidos en la química de los poliuretanos,
- caracterizado porque como agente prolongador de cadenas se emplea c) una mezcla de

20

25

30

i) etilenglicol con  
ii) como mínimo un ulterior polioli con un peso molecular inferior a 1800.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente ii) se emplea en cantidades de un 5 - 30 % en peso, referido a la suma de i) + ii) y la mezcla c) en cantidades de un 10 - 30 % en peso, referido al componente b), y la cantidad en poliisocianato a) se dimensiona, por lo demás, de manera que en la mezcla es-  
10 pumable esté presente un índice isocianato de 90 - 120.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como componente ii) se emplea, como mínimo, di- o triol con grupos hidroxilo primarios y un peso equivalente en hidroxilo de 30 - 250.

15 4.- Procedimiento para la obtención de cuerpos conformados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 25 MAR 1976  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ AGUIRRE Y MOHET

P. Firmador L. García Fernández