



3.^a COPIA
PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			448498		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	P 25 24 834.4		4.6,75		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08J		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS DE POLIURETANO.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Heinz-Georg Schneider, Dr. Helmut Kleimann, Bruno Iuckas.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano con superficies compactas, en el que poliisocianatos, en mezcla con compuestos disociadores de dióxido de carbono bajo la influencia catalítica de compuestos básicos, por una parte, y compuestos orgánicos con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato están presentes en la mezcla y/o compuestos básicos químicamente incorporados, por otra parte, se hacen reaccionar, en caso dado bajo empleo simultáneo de los agentes auxiliares y aditivos, conocidos en la química de los materiales espumados de poliuretano, en moldes cerrados.

La obtención de tales cuerpos conformados a partir de materiales espumados de poliuretano con superficie compacta por espumación en molde es, en principio, conocida (por ejemplo, publicación alemana DAS 1 196 864). Se efectúa, por ejemplo, llenando una mezcla espumable y reactiva a base de compuestos con varios átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato y poliisocianatos en un molde. Como agente de propulsión se emplean aquí en los procedimientos del actual estado de la técnica agua y/o hidrocarburos fluorados. También se emplean, por lo general, catalizadores, tal y como se conocen para la obtención de materiales espumados de poliuretano. Mediante selección adecuada de los componentes de partida, especialmente mediante selección del peso molecular y la funcionalidad de los componentes de sintetización, resulta posible fabricar variantes, tanto elásticas como también rígidas, o bien todas las variantes que se encuentran entre estos grupos. La piel exterior delgada se logra en este procedimiento introduciendo en

el molde una cantidad mayor de mezcla espumable a la que es necesaria para rellenar el volumen del molde mediante espumación libre. La pared interior del molde produce aquí, por lo general, un enfriamiento de la mezcla de reacción en su superficie interior y una condensación del agente de propulsión orgánico preferentemente empleado, de manera que la reacción de propulsión se para en la pared interior del molde y se forma una piel exterior compacta. Al trabajar según este principio del actual estado de la técnica se observaba, sin embargo, frecuentemente que la viscosidad de la mezcla de reacción formadora de espuma aún antes de terminar el proceso de espumación subía demasiado rápida no lográndose, por lo tanto, un relleno sin huecos del molde. Desventajoso en el procedimiento del actual estado de la técnica era, además, que la distribución del peso específico del cuerpo conformado que se forma se mantenía inhomogénea, y esto de manera que en la espumación vertical en un molde el peso específico en la parte superior del molde era considerablemente inferior que el peso específico en la parte inferior del molde. Esto también se debe a un aumento demasiado rápido de la viscosidad aún antes de terminar el proceso de espumación.

Como se ha descubierto sorprendentemente se logra eliminar estas desventajas de los procedimientos del actual estado de la técnica ampliamente si a las mezclas espumables conocidas por el actual estado de la técnica se les agregan determinados compuestos disociadores de dióxido de carbono en presencia de compuestos básicos, descritos a continuación con más detalle, y mediante el empleo simultáneo de los correspondientes compuestos básicos se hace posi-

ble esta reacción formadora de dióxido de carbono.

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano por espumación de una mezcla de reacción de
5 poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrógeno reactivos con pesos moleculares entre 62 y 10.000, agua y agentes de propulsión orgánicos y, en caso dado, ulteriores agentes auxiliares y aditivos en moldes cerrados, que se caracteriza porque a la mezcla de reacción se le agrega un compuesto
10 orgánico disociador de dióxido de carbono bajo la influencia catalítica de compuesto básicos y un compuesto básico que actúa como catalizador para la descomposición catalítica del compuesto orgánico mencionado.

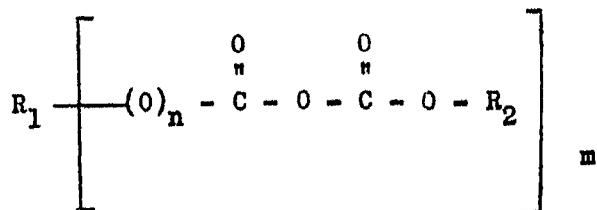
En la obtención de materiales espumados de poliuretano según el procedimiento de la presente invención, se
15 logra especialmente que el tiempo de fluidez, es decir, la diferencia entre el tiempo de fraguado y el tiempo de iniciación del proceso de espumación se alargue considerablemente, lo que tiene como consecuencia que se prolonga la
20 duración del tiempo del estado de baja viscosidad de la mezcla de reacción durante el espumado. Bajo "tiempo de iniciación" se entiende aquí el período de tiempo que transcurre desde la mezcla de los componentes de reacción hasta comenzar la reacción formadora de espuma. Bajo "tiempo de
25 fraguado" se entiende aquí el período de tiempo según el cual a partir de la mezcla de los componentes una varilla introducida en la mezcla de reacción espumante al ser extraída forma hilos, lo que es un indicio de un aumento de viscosidad fuerte en la mezcla de reacción por la reacción
30 de reticulación iniciada. Mediante el aumento del tiempo de

5 fluidez observado en el procedimiento de la presente invención se logran las siguientes ventajas: La mezcla de reacción que se mantiene durante un período más largo de tiempo en estado de baja viscosidad durante el proceso de espumación, es más adecuada para rellenar sin hueco alguno los moldes de construcción complicada. Además se logra que la repartición del peso específico vertical sea homogénea en el material espumado. Con respecto a la ventaja mencionada en último lugar, se recomienda el procedimiento de la presente invención fundamentalmente para la obtención de todos los materiales espumados de poliuretano arbitrarios y no sólo para los materiales espumados en molde preferentes dentro del marco de la presente invención con piel exterior comprimida, ya que también en los materiales espumados libremente según el actual estado de la técnica se observa frecuentemente una distribución no homogénea del peso específico.

10 Ya se conoce, por ejemplo, por la patente US 3 074 894, 3 222 302 y 3 573 232, el emplear compuestos de la clase a utilizar aquí como agentes propulsores para la fabricación de materiales espumados. En estas publicaciones previas no se desprende, sin embargo, que se lograsen las ventajas a lograr con el procedimiento de la presente invención, especialmente ya que en el procedimiento de la presente invención y, en especial, en la fabricación de materiales espumados en molde con piel exterior compacta con ayuda del procedimiento de la presente invención el empleo simultáneo de los anhídridos de ácido carbónico-éster o bien anhídridos mixtos no se efectúa como agente de propulsión con compuestos básicos que producen su descomposición, sino, más bien, sólo como ulteriores aditivos para mejorar la fluidez de la

mezcla espumable. Los aditivos esenciales según la presente invención serían también especialmente inadecuados en la obtención de materiales espumados en molde con piel exterior compacta como único agente propulsor, ya que el dióxido de carbono no se condensa, al igual que los agentes propulsores orgánicos, en la pared interior fría del molde y facilitan así la formación de la piel exterior compacta deseada. Una diferencia principal consiste finalmente en la formación de dióxido de carbono que se desarrolla en la formación de dióxido de carbono esencial según la presente invención y la formación de dióxido de carbono conocida por la química de los materiales espumados de poliuretano por reacción entre grupos isocianato y el agua empleada como agente de propulsión. En esta última reacción se forman de los grupos isocianato grupos amino, que inmediatamente siguen reaccionando con los grupos isocianato en exceso bajo aumento simultáneo de la viscosidad de la mezcla de reacción. Justamente tales aumentos de la viscosidad en el estado inicial de la reacción son los que se quieren, sin embargo, evitar. La reacción de formación de dióxido de carbono esencial según la presente invención se desarrolla, por lo demás, al reunir los componentes mucho más espontáneamente que en la reacción $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$ conocida. Justamente por ello se logra que se reduzca el tiempo de iniciación y con ello se aumente el tiempo de fluidez.

Los compuestos liberadores de dióxido de carbono bajo la influencia catalítica de compuestos básicos, a emplear con preferencia en el procedimiento de la invención, corresponden a la fórmula



donde m representa 1 ó 2, preferentemente 1, n, en el caso de m = 1, es 0 ó 1 y, en el caso de m = 2, es 0, R₁ significa un resto hidrocarburo m-valente, alifático, en caso
 5 dado olefínicamente insaturado, con 1 a 18, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 10, preferentemente 6 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 10, preferentemente
 10 6 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 10 átomos de carbono y R₂ significa un resto hidrocarburo monovalente, que, por lo demás, corresponde a la definición de R₁.

Preferentemente significa R₁ un resto hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono o un resto fenilo
 15 y R₂ significa un resto hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos de tales compuestos son: pirocarbonato de dimetilo, pirocarbonato de dietilo, pirocarbonato de dibutilo, pirocarbonato de di-octadecilo, anhídrido de acetato de carbonato de etilo, anhídrido de propionato de
 20 carbonato de etilo, anhídrido de sebacinato de bis-(carbonato de metilo), anhídrido de adipato de bis-(carbonato de metilo), anhídrido de crotonato de carbonato de metilo y similares. Otros compuestos adecuados de la fórmula general
 25 arriba indicada se describen, por ejemplo, en la patente US 3 573 232 ó 3 222 302. Otro compuesto a emplear con prefe-

5 rencia especial en el procedimiento de la presente invención es el pirocarbonato de dietilo. En principio, también sería posible emplear aquellos anhídridos de la fórmula arriba mencionada, donde R_1 y R_2 significasen sustituyentes diferentes arbitrarios con respecto a las reacciones químicas que se desarrollan, tales como, por ejemplo, sustituyentes de nitro, halógeno, ciano, o alcoxi.

10 En la realización del procedimiento de la presente invención se mezclan los anhídridos esenciales para la presente invención preferentemente con el componente poliisocianato. Estas mezclas de la presente invención contienen 0,1 a 5, preferentemente 0,3 a 2 % en peso de los anhídridos mencionados, referido al componente poliisocianato puro.

15 El catalizador que produce la descomposición de los anhídridos bajo formación de dióxido de carbono se mezcla preferentemente con el componente de reacción del poliisocianato para la formación del poliuretano, es decir, con el componente polihidroxi. El catalizador se puede presentar, sin embargo, también en forma de centros básicos incorporados en el compuesto polihidroxílico. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de catalizadores químicamente fijados y presentes en la mezcla. Ejemplos de tales catalizadores son todos los compuestos arbitrarios inorgánicos u
20 orgánicos de reacción básica, tales como, por ejemplo, los hidróxidos o alcoholatos alcalinos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, etilato sódico, metilato potásico, sales de reacción básica, tales como, por ejemplo, carbonato sódico, ortofosfato potásico y similares. Tienen
25 especial preferencia como catalizadores básicos, sin embar-
30

go, las aminas terciarias. Ejemplos de tales aminas terciarias son especialmente los catalizadores de amina básicos en sí conocidos en la química de los materiales espumados de poliuretano, tales como, por ejemplo, trietilamina, 5 dimetilbencilamina, dietilentriamina permetilada o trietilendiamina. Como ejemplos de compuestos con centros básicos químicamente fijados son de mencionar especialmente los aminopoliésteres en sí conocidos, tal y como se obtienen en forma conocida por alcoxilación de mono- o poliaminas primarias y/o secundarias que llevan como mínimo dos enlaces 10 NH amínicos. Ejemplos de tales aminopoliésteres son los productos de etoxilación o de propoxilación de amoníaco, hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, metilamina o, por ejemplo, N,N'-dimetil-etilendiamina. Naturalmente, también 15 son adecuados los productos de alcoxilación de constitución análoga de moléculas iniciadoras que llevan grupos hidroxilo y amino, tales como, por ejemplo, dietanolamina o N-metildipropanolamina. La cantidad del catalizador a emplear en el procedimiento de la presente invención no es crítica y se encuentra, por lo general, entre 0,001 y 10 % en peso 20 de nitrógeno terciario o bien base inorgánica, referido a la cantidad total de la mezcla de reacción.

Como poliisocianatos se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención, o bien para la obtención de las mezclas de la presente invención, poliisocianatos 25 arbitrarios, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, sin embargo, preferentemente líquidos a temperatura ambiente, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebig's Annalen der 30 Chemie, 562, páginas 75 - 136, por ejemplo, etilendiisociana-

to, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisociana-
to, 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 5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS
1.202.785, Patente US 3.401.190), 2-4- y 2,6-hexahidro-to-
luilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de es-
tos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato,
perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3- y
10 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato,
así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, dife-
nilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diiso-
cianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-po-
limetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por con-
15 densación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y
se describen, por ejemplo, en las patentes británicas
874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isociana-
tos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclo-
rados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publica-
20 ción alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliiso-
cianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se des-
cribe 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,
25 tal y como se describe en la patente británica 994.890, en
la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holan-
desa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan gru-
pos isocianato, tal y como se describen, por ejemplo, en la
patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789,
30 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 poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, (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 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 la patente US 3.455.883.

Tienen preferencia los difenilmetan-diisocianatos, que contienen grupos carbodiimida y/o grupos uretonimina, tal y como se obtienen según la patente alemana 1 092 007 (patente US 3 152 162), o los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se obtienen por reacción de 1 mol de 4,4-diisocianatodifenilmetano con 0,05 - 0,3 moles de dioles o trioles de bajo peso molecular, preferentemente polipropilenglicoles con un peso molecular inferior a 700. Asimismo, se emplean con preferencia las mezclas de los poliisocianatos mencionados en último lugar.

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

62 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquéllos del peso molecular 200 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, politioésteres, 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 compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular se emplean en el procedimiento de la presente invención ventajosamente en mezcla con hasta un 95, preferentemente hasta un 50 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos polihidroxílicos en polioles de bajo peso molecular con el margen de peso molecular entre 62 y 200. Tales polioles de bajo peso molecular son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y similares.

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:

5 ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahydroftálico,

10 anhídrido hexahydroftálico, anhídrido endometilentetrahydroftálico, 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.

15 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,

20 trimetilolpropano, 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.

25 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 -hidroxycaprónico.

30 También los poliésteres que llevan como mínimo dos,

por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquéllos de clase en sí 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, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoníaco, 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 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 (patente US 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 especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácido aminocarboxílico o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster

de polioéter.

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

10 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, 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.

15 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.

20 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-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

25 Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology",
30

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

En el procedimiento de la presente invención se emplean los reactantes (inclusive el agua, en caso dada empleada como agente de propulsión) en proporciones cuantitativas, que corresponden a un índice NCO de 70 a 800, preferentemente 90 a 130. (El índice NCO 100 significa la presencia de cantidades equivalentes de grupos isocianato y átomos de hidrógeno activos en la mezcla de reacción, que entran en reacción con estos grupos isocianato).

Según la presente invención, se emplean como agentes de propulsión en caso dado el agua, preferentemente, sin embargo, las sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, metanol, etanol, alcanos sustituidos por halógeno, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además butano, hexano, heptano o dietiléter.

Además de los catalizadores mencionados para la reacción de formación de dióxido de carbono esencial según la presente invención se emplean, en el procedimiento de la presente invención, frecuentemente y en forma adicional los compuestos aceleradores de la reacción de adición de isocianato, es decir, además de los compuestos básicos ya mencionados como ejemplo, compuestos metálicos orgánicos

especialmente compuestos de estaño orgánico, tales como, por ejemplo, acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales dialquilestánnicas de ácidos carboxílicos, tales como, 5 por ejemplo, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico.

El procedimiento de la presente invención se puede modificar empleando simultáneamente los compuestos en sí 10 conocidos, catalizadores de la trimerización de isocianatos, en el sentido de que se forman materiales espumados de poliuretano que llevan grupos isocianurato. Especialmente en esta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se trabaja con índices NCO, que se encuentran 15 esencialmente por encima de 100, ya que aquí los grupos isocianato libres no han de estar sólo a disposición para la reacción con los átomos de hidrógeno activos, sino también para la trimerización. Como catalizadores de trimerización se emplean compuestos arbitrarios, que ya a temperatura ambiente inicien una reacción de polimerización del 20 grupo NCO. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en la patente francesa 1 441 565, en las patentes belgas 723 153 y 723 152 ó en la publicación alemana DOS 2.301.408. Se trata aquí especialmente de sales básicas, tales como, 25 por ejemplo, acetato sódico, acetato potásico o bases de Mannich mono- o polinucleares de fenoles condensables, en caso dado sustituidos por restos alquilo, arilo o aralquilo, compuestos oxo y aminas secundarias, especialmente aquéllas, en las que como compuesto oxo se ha empleado formaldehído y 30 como amina secundaria dimetilamina. Por lo general, se for-

man en los materiales espumados según los análisis espectroscópicos infrarrojos, según las condiciones, especialmente en dependencia de la temperatura de reacción alcanzada, unas proporciones más o menos altas de estructuras carbodiimida, cuya proporción en los materiales espumados se puede aumentar empleando simultáneamente los catalizadores conocidos para la fabricación de carbodiimidas, especialmente compuestos de fósforo orgánicos 3 - 5-valentes, tales como fosfolinas, fosfolinofideno, terc.fosfinas y similares.

5
10
15
20
25
30

Ulteriores detalles se desprenden, por ejemplo, de "Polyurethanes, Chemistry and Technology", tomo I y II, Saunders-Frisch, Interscience Publishers, 1962 y 1964.

La cantidad de catalizador de polimerización se determina esencialmente por la clase y, en caso dado, la basicidad del catalizador, empleándose por lo general, en caso de que se desee simultáneamente la formación de isocianurato en el procedimiento de la presente invención, un 0,1 a 10, preferentemente 0,2 a 5 % en peso de los catalizadores de trimerización, referido al componente poliisocianato.

Otros representantes de los catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

Los catalizadores aceleradores de la formación de poliuretano se emplean, por regla general, en una cantidad entre unos 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos con un peso mo-

lecular de 62 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.

5 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 alcali-
10 nas 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 to-
15 do, en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2.764.565.

20 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
25 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 at-
30 mosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestá-

tico y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

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

En la fabricación de material espumado se efectúa, según la presente invención, la espumación preferentemente 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 se 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.

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

10 En el procedimiento de la presente invención para la obtención de materiales espumados en molde con piel exterior compacta se pueden emplear simultáneamente también agentes desmoldeadores interiores conocidos según el actual estado de la técnica, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1 953 637 ó bien 2 121 670.

15 En la realización del procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar los reactantes preferentemente según el procedimiento de una sola etapa en sí conocido, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, aquéllas que se describen en la patente US 2 764 565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, 20 que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

25 Los productos de procedimiento se pueden, en su ajuste duro, emplear para la fabricación de piezas de muebles, partes de carrocerías de vehículos, aparatos técnicos y elementos de construcción, así como en su ajuste semiduro hasta blando para la obtención de tapicerías de seguridad en la construcción de automóviles, suelas de zapatos elásticas, 30 paragolpes, etc.

A continuación se describe el procedimiento de la presente invención en forma de ejemplos.

Ejemplo 1

100 partes en peso de una mezcla de poliol del
5 índice hidroxilo 515 y un contenido en agua inferior a un
0,3 % en peso y una viscosidad a 25°C de 1200 m Pa.s, com-
puesta de

1.0) 80 partes en peso de un poliéter del índice OH 550,
obtenido por adición de óxido etilénico a trimetilolpropano,
10 y

2.0) 19 partes en peso de un poliéster del índice OH 370,
obtenido por reacción de 1 mol de ácido adípico, 2,6 moles
de anhídrido de ácido ftálico, 1,3 moles de ácido oléico y
6,9 moles de trimetilolpropano, y

15 3.0) 1 parte en peso de un poliéter del índice OH 470, obte-
nido por adición de óxido etilénico a etilamina;
0,8 partes en peso de un copolímero de bloque de polisiloxa-
no-óxido polialquilénico, usual en el mercado, como estabili-
zador de espuma; 0,15 partes en peso de pentametil-dietilen-
20 triamina como catalizador; 6,0 partes en peso de sal adami-
na-ácido oléico, obtenida de 1 mol de 3-dimetilamino-propil-
amina-1 y 2 moles de ácido oléico, como agente desmoldeador
interior; 0,1 partes en peso de ácido ortofosfórico acuoso
25 al 85 % como retardador de la reacción y 5 partes en peso
de monofluorotriclorometano como agente de propulsión se mez-
clan entre sí para formar el componente A. El componente B
se compone de una mezcla de 161 partes en peso de un poliiso-
cianato, obtenido por fosgenación de condensados de anilina-
formaldehído y ulterior reacción con una mezcla de tri- y
30 tetrapropilenglicol del índice OH 480 y que presenta una vis-

cosidad de 130 m Pa.s a 25°C y un contenido en NCO de un 28 % en peso, con 2,7 partes en peso de pirocarbonato de dietilo. 112,05 partes en peso del componente A y 163,7 partes en peso del componente B se mezclan íntimamente en un aparato mezclador dosificador de dos componentes. Esta mezcla de reacción espumable se introduce inmediatamente en una herramienta calentada a 60°C, en forma de placa, dispuesta en posición vertical, a través de una colada que se encuentra en el lugar más bajo. La pieza conformada en forma de placa (altura = 920 mm, anchura = 420 mm, espesor = 25 mm) de material espumado integral de poliuretano duro, con un peso específico promedio de 390 kg/m³ se puede desmoldear después de un tiempo de residencia en el molde de 10 minutos. El peso específico en bruto, medido en dirección de espumado en distintos lugares individuales de la pieza conformada, presenta sólo una reducida caída de valores en comparación con las piezas moldeadas, que se obtuvieron sin la adición del pirocarbonato de dietilo en el componente B. En detalle, se obtienen los siguientes valores, medidos desde abajo hacia arriba en dirección de espumación a una separación en cada caso de 100 mm (los valores entre paréntesis sin la adición del pirocarbonato de dietilo) en kg/m³.

399 (448), 395 (431), 393 (420), 392 (411), 392 (410),
391 (400), 388 (381), 382 (359), 381 (340).

Ejemplo 2

Como en el ejemplo 1, pero el peso específico medio de la pieza moldeada asciende a 590 kg/m³. En dirección de espumación se obtiene el siguiente gradiente de pesos específicos (entre paréntesis los valores sin la adi-

ción de pirocarbonato de dietilo), en kg/m^3 .

621 (672), 614 (645), 611 (627), 605 (608), 598 (587),
589 (571), 580 (549), 571 (517), 567 (508).

Ejemplo 3

5 100 partes en peso de una mezcla de poliol del
índice hidroxilo 533 y un contenido en agua inferior a un
0,3 % en peso y una viscosidad a 25°C de 2500 m Pa.s, com-
puesta de

10 1.) 60 partes en peso de un poliéter del índice OH 860,
obtenido por adición de óxido propilénico a trimetilolpro-
pano, y

15 2.) 40 partes en peso de un poliéter del índice OH 42,
obtenido por adición de una mezcla de óxido propilénico y
óxido etilénico a una mezcla de trimetilolpropano y propi-
lenglicol (proporción molar = 3 : 1);

20 1,0 partes en peso de un copolímero de bloque de polisiloxa-
no-óxido polialquilénico usual en el mercado, como estabi-
lizador de la espuma; 3,0 partes en peso de N-dimetil-ben-
cilamina y 0,5 partes en peso de tetrametil-guanidina como
catalizadores; 3,0 partes en peso de amidamina-sal de ácido
25 oléico, obtenida de 1 mol de 3-dimetilamino-propilamina-1 y
2 moles de ácido oléico, como sal desmoldeadora interior;
0,2 partes en peso de ácido ortofosfórico acuoso al 85 %
como retardador de la reacción y 8 partes en peso de mono-
flúortriolorometano como agente de propulsión se mezclan
para formar el componente A. El componente B se compone de
143 partes en peso de un poliisocianato, obtenido por fos-
genación de condensados de anilina-formaldehído y que pre-
senta una viscosidad de 130 m Pa.s a 25°C y un contenido en
30 NCO de un 31 % en peso. 115,7 partes en peso del componente

5 A y 143,0 partes en peso del componente B se mezclan íntimamente en un aparato mezclador dosificador de dos componentes. Esta mezcla de reacción espumable se introduce inmediatamente en un molde de papel abierto (medidas: longitud = 250 mm, anchura = 120 mm, altura = 120 mm). En la formación de espuma que se inicia se obtienen los siguientes tiempos de reacción:

Tiempo de iniciación: 16 segundos después de introducir la mezcla de reacción en el molde de papel.
10 Tiempo de fraguado: 29 segundos después de introducir la mezcla de reacción en el molde de papel.
Tiempo de fluidez: 13 segundos.

15 Mediante mezcla de pirocarbonato de dietilo al componente B se obtiene, por lo demás bajo idéntico proceso de espumación, los siguientes tiempos de reacción:

a) Al agregar 0,32 partes en peso de pirocarbonato a 143,0 partes en peso de componente B:

20 Tiempo de iniciación: 14 segundos
Tiempo de fraguado: 29 segundos
Tiempo de fluidez: 15 segundos.

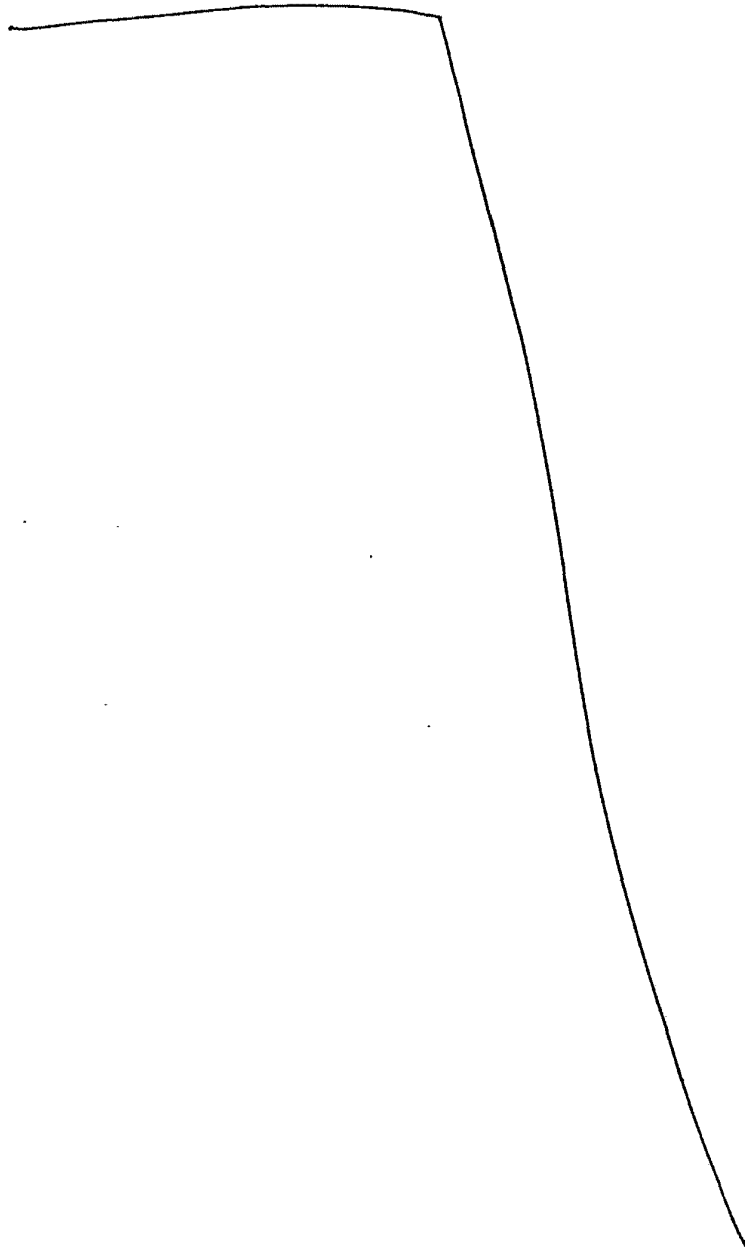
b) Al agregar 0,96 partes en peso de pirocarbonato a 143,0 partes en peso de componente B:

25 Tiempo de iniciación: 8 segundos
Tiempo de fraguado: 29 segundos
Tiempo de fluidez: 21 segundos.

N O T A .--

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



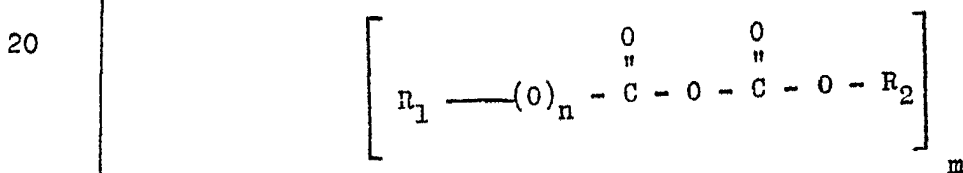
REIVINDICACIONES

=====

5 1. Procedimiento para la obtención de materia-
les espumados de poliuretano por espumación de una mezcla de
reacción de poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrógeno
reactivos con pesos moleculares entre 62 y 10.000, agua y agen-
tes de propulsión orgánico y, en caso dado, ulteriores agentes
auxiliares y aditivos en moldes cerrados, caracterizado porque
10 a la mezcla de reacción se le agrega un compuesto orgánico di-
sociador de dióxido de carbono bajo la influencia catalítica
de compuestos básicos y un compuesto básico que actúa como ca-
talizador para la descomposición catalítica del compuesto or-
gánico mencionado.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el componente poliisocianato se emplea
una mezcla conteniendo

- a) como mínimo un poliisocianato líquido a temperatura ambien-
te, y
- b) 0,1 - 5% en peso, referido al componente a), de un compues-
to de fórmula



donde m representa 1 ó 2, preferentemente 1, n, en el caso de
m = 1, es 0 ó 1 y, en el caso de m = 2, es 0, R₁ significa un
resto hidrocarburo m-valente, alifático, en caso dado olefni-

5 camente insaturado, con 1 a 18, preferentemente 1 a 4 átomos
de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 10,
preferentemente 6 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aro-
mático con 6 a 10, preferentemente 6 átomos de carbono o un
10 resto hidrocarburo aralifático con 7 a 10 átomos de carbono y
 R_2 significa un resto hidrocarburo monovalente, que, por lo demás,
corresponde a la definición de R_1 , y el componente de reacción
con átomos de hidrógeno reactivos contiene en mezcla y/o en
forma químicamente incorporada un compuesto básico, que actúa
15 como catalizador para la descomposición catalizador para la des-
composición catalítica de los compuestos orgánicos mencionados
bajo 1.

3. Procedimiento para la obtención de materia-
les espumados de poliuretano, tal y como queda sustancialmente
15 descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 12 III 1977
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
I. M. GÓMEZ ACEDO Y COMPA
p. p. Ejecuto: Alejandro Calle López