

MINISTERIO DE INDUSTRIA
SECRETARÍO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	11	NUMERO	A1
	12	FECHA DE PRESENTACION	
		451.621	
		17-9-76	

PATENTE DE INVENCION

69 PRIORIDADES:		
70 NÚMERO	71 FECHA	72 PAIS
P 25 42 002.8	20.9.75	República Federal Alemana.
73 FECHA DE PUBLICIDAD	74 CLASIFICACION INTERNACIONAL	75 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D / C08G	
76 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA DISOCIAR POLIURETANOS CELULARES Y NO CELULARES.		
77 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
78 INVENTOR (ES)		
Gottfried Schneider, Kuno Wagner, Heinz Wolfgang Patzelt.		
79 TITULAR (ES)		
80 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la disociación de residuos de poliuretano en compuestos polihidroxílicos activados reutilizables para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

5. Con el gran crecimiento de la industria productora de poliuretanos ha crecido también el problema para la eliminación y reutilización de los residuos de poliuretano o bien de la mercancía defectuosa de poliuretano. Si bien para los copos de espuma blanda de poliuretano se halló un mercado mediante aglu-
10 tinación del material coposo a cuerpos compuestos, de esta manera, sin embargo, sólo se puede aprovechar una cantidad limitada de materiales espumados blandos. Para los residuos de materiales espumados de poliuretano semiduros y duros así como para los granulados de elastómeros no existe, sin embargo, ninguna posi-
15 bilidad de aprovechamiento similar. Grandes cantidades de residuos de poliuretano y mercancía defectuosa de poliuretano de la producción de espumas duras y blandas, así como de la producción de elastómeros se han de almacenar en depósitos o destruir en instalaciones calcinadoras de basuras. Aquí se forman, debido
20 al reducido peso específico y ligado a ello el gran volumen de mercancía de desecho o bien defectuosa considerables problemas ecológicos, industriales y económicos.

Por lo tanto, por razones ecológicas y económicas existe un considerable interés en aprovechar las cantidades cada vez
25 mayores de residuos de poliuretano mediante un aprovechamiento económico.

Por las publicaciones alemanas DOS 2 362 919, 2 362 920 y 2 362 921 se conocen procedimientos para hidrolizar con esta finalidad los residuos de materiales espumados de poli-
30 uretano a altas temperaturas con vapor de agua. Estos procedi-

mientos exigen, sin embargo, altas temperaturas y presiones (por ejemplo, 240°C y 40 atmósferas), por lo que la disociación de los residuos de poliuretano de esta manera sólo se puede realizar mediante elevados costes aparativos y altos costes de servicio. Los productos de reacción se obtienen, además, en mezcla con agua, de manera que antes de su aprovechamiento se han de separar mediante procedimientos especiales.

Asimismo se conoce (publicación alemana DOS 2 238 109) el disociar los residuos de material espumado de poliuretano mediante calentamiento a 175° - 250°C en compuestos dihidroxi de alto punto de ebullición, preferentemente dietilenglicol, y ventajosamente en presencia de aproximadamente un 10 % de dietanolamina para obtener polioles que se pueden volver a espumar. Mediante reuretización se obtienen de esta manera polioles de cadena corta que, ventajosamente, se pueden emplear sólo para la obtención de espumas duras de poliuretano. Según las enseñanzas de la publicación alemana citada se emplea el procedimiento preferentemente sólo para la disociación de materiales espumados duros de poliuretano. En este procedimiento resulta también desventajoso que el punto final de la reacción sólo se presente después de varias horas. El procedimiento consume, por lo tanto, mucha energía y difícilmente se puede realizar en instalaciones continuas.

Por la publicación alemana DOS 2 238 667 se conoce el linealizar espumas de poliuretano mediante la impregnación de las partículas de material espumado con lactamas o compuestos de adición de lactama en una reacción en matriz. En esta reacción se disocian selectivamente los enlaces ramificadores de cadena (con excepción del grupo isocianurato) a materiales sintéticos de poliuretano, tales como grupos biuret, alofanato, uretoimina y uretdiona. Se destaca expresamente que, por el contrario,

no son atacados los enlaces prolongadores de cadena, tales como los grupos uretano y úrea y los enlaces isocianato.

5 En *Angew. Makrom. Chemie* 37, 59 - 88 (1974) indica K. Wagner asimismo que según detallados ensayos en sustancias modelo de bajo peso molecular entre 20 y 130°C los asociados de lactama disocian muy rápidamente los enlaces ramificadores de cadena arriba mencionados, pero que no disocian, por el contrario, los enlaces uretano y úrea.

10 En la publicación alemana DOS 1 953 347 se describen una serie de así llamadas reacciones de matriz en materiales espumados de poliuretano. Entre otros, se puede polimerizar, según esta publicación, también la ξ -caprolactama en una matriz de material espumado (véase el ejemplo 10 de la publicación alemana DOS 1 953 347), sin que, evidentemente, aquí se destruya
15 el poliuretano.

Era, por lo tanto, extraordinariamente sorprendente que los poliuretanos (tanto de naturaleza celular como también no celular) ya a temperaturas que sólo se encuentran relativamente poco por encima de aquéllas, tal y como se describen en la
20 literatura arriba citada, esto es, a unos 150-250°C (preferentemente 165 - 210°C), con fusiones de lactama o, preferentemente, con asociados entre lactamas y agua o bien otros formadores de productos de adición conteniendo átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, como mínimo 2 átomos de hidrógeno activo, cuya
25 obtención se describe en las publicaciones alemanas DOS 2 062 288, 2 062 289, 2 117 576 y 2 129 198, se puedan disociar con rapidez extraordinaria a compuestos polihidroxílicos activados, donde no sólo se disocian todos los enlaces ramificadores de cadena, sino también los enlaces prolongadores de cadena
30 (grupos uretano y úrea), tal y como se desprende de los índices

OH relativamente altos, las viscosidades bajas y el contenido en
nitrógeno básico en los productos del procedimiento. Como simul-
táneamente también se disocian los grupos isocianurato y carbo-
diimida, se pueden transformar también las espumas duras de
5 poliuretano, que contienen estos grupos, muy fácilmente en com-
puestos NCO-reactivos. Asimismo se pueden disociar los materia-
les sintéticos orgánico-inorgánicos, tal y como se describen en
la publicación alemana DOS 2 325 090. Con excepción de la reac-
ción de disociación mediante productos de adición de lactamas
10 y agua, donde convenientemente se emplea una presión más alta,
no es, por lo tanto, necesario realizar la reacción de disocia-
ción a presión más elevada.

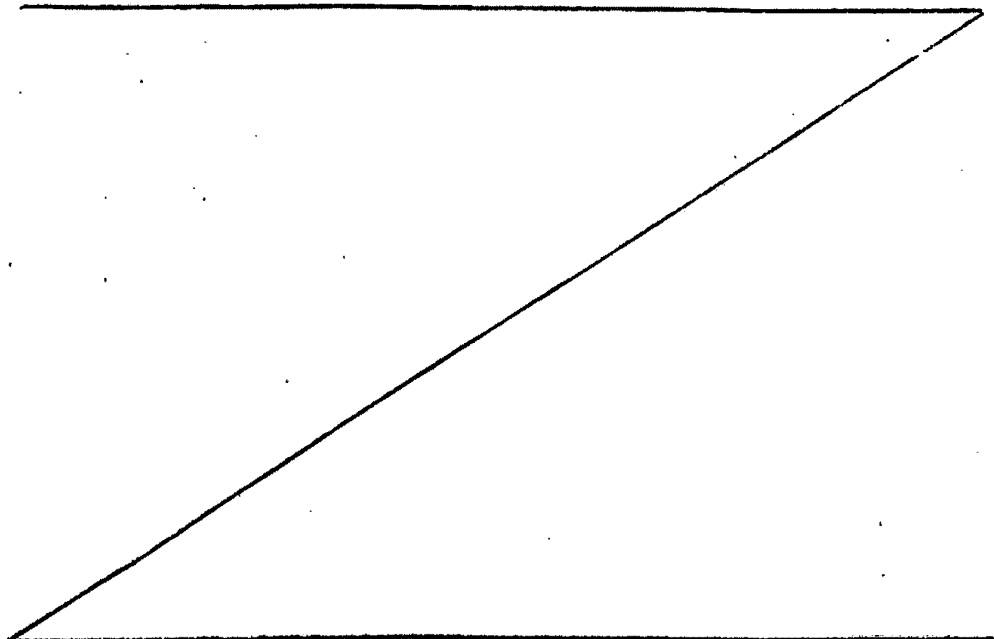
Los productos del procedimiento son líquidos viscosos
hasta altamente viscosos. Su peso molecular medio corresponde
15 aproximadamente al peso molecular medio de los polioles empleados
en la obtención de los poliuretanos disociados. Se pueden em-
plear bien solos o en mezcla con otros compuestos polihidroxíli-
cos, por ejemplo, poliéter- o poliésterpolioles o polioles de
bajo peso molecular como componente poliol para la obtención de
20 nuevos materiales espumados blandos, semiduros y duros según
el procedimiento de poliadición de isocianato. Asimismo se pue-
den emplear como componentes poliol en la obtención de elastóme-
ros de poliuretano flexibles.

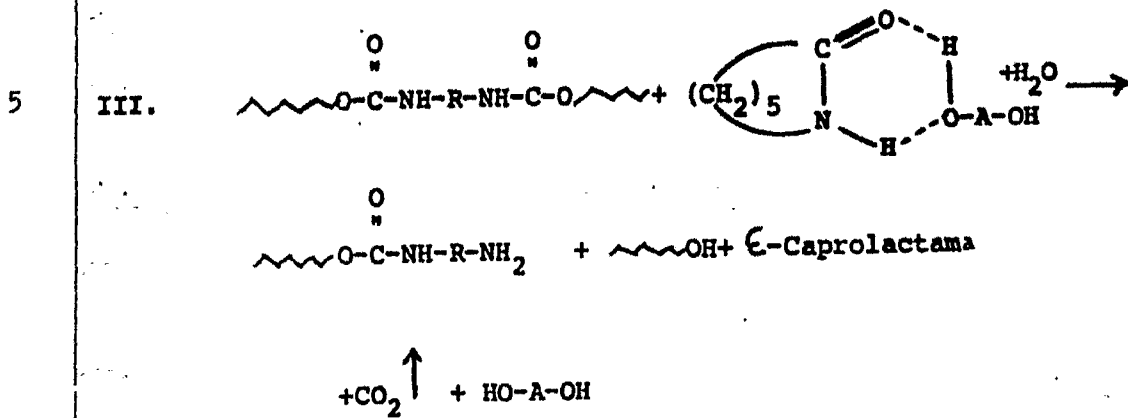
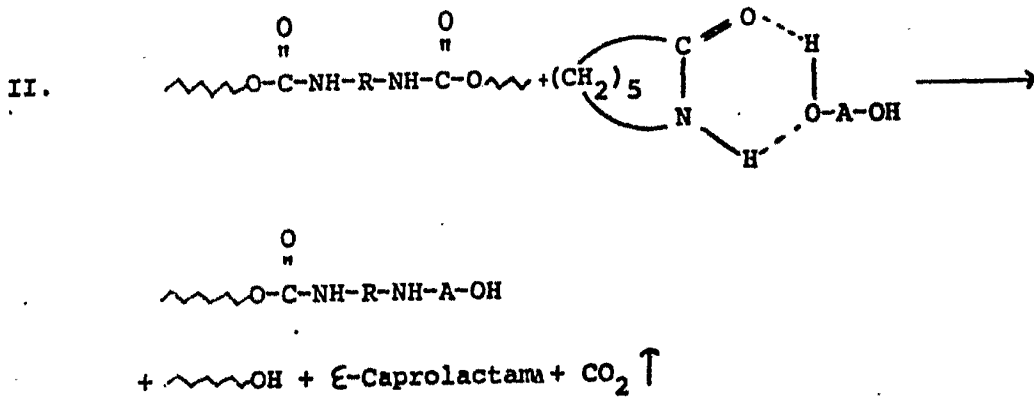
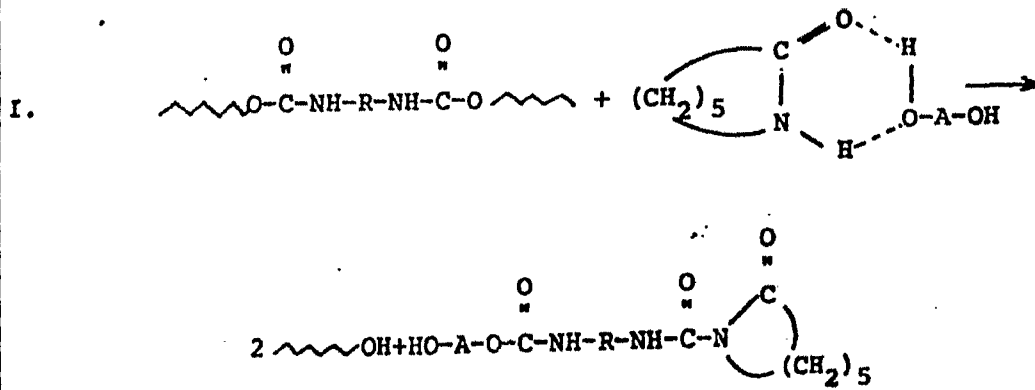
El objeto de la invención es, por lo tanto, un proce-
25 dimiento para la disociación de residuos de poliuretano celula-
res y no celulares o bien mercancía defectuosa de poliuretano
a productos de partida aprovechables para el procedimiento de
poliadición de isocianato, que se caracteriza porque el poliure-
tano se hace reaccionar a 150-250°C, preferentemente 165-210°C,
30 en caso dado bajo presión más elevada, con fusiones de lactama

o asociados entre lactamas y formadores de productos de adición conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff.

5 Los compuestos de adición de lactama con formadores de productos de adición, que contienen átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, empleados en el procedimiento de la presente invención, actúan tanto a través del componentes lactama como también a través del componente presente en forma activada, que
10 contiene grupos hidroxilo o grupos amino, sobre los enlaces uretano, úrea, biuret y alofanato.

Es aquí sorprendente y totalmente inesperado que no sólo se presenten reuretalizaciones y reacciones de linealización, tal y como se conocen por las publicaciones alemanas DOS 2 238 109 y 2 238 667, sino que bajo disociación de dióxido de
15 carbono se formen compuestos NCO-reactivos, que además de grupos hidroxilo también contengan grupos amino primarios y secundarios. Las reacciones de disociación transcurren posiblemente según el siguiente esquema (idealizado para el caso de un grupo uretano):





En el esquema de fórmulas de arriba significa R un resto orgánico divalente, tal y como se forma por eliminación de los grupos NCO de un diisocianato; A significa, en forma análoga, el resto orgánico divalente de un diol.

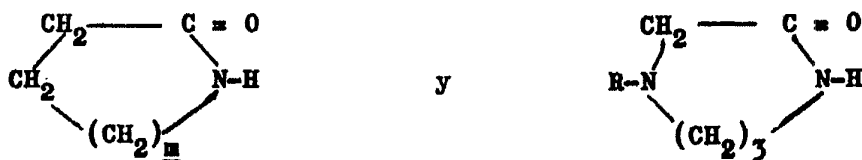
5 Como demuestran los datos analíticos contienen los compuestos de polihidroxiilo obtenidos según la presente invención por lo general como mínimo un 0,5 - 1 % en peso de grupos amino primarios (en el caso de la disociación de poliúreas correspondientemente más) y con respecto a los isocianatos están tan
10 activados, que, por ejemplo, en su nueva utilización para la obtención de materiales espumados blandos o duros se puede prescindir de la adición de los catalizadores especiales usuales. Tales catalizadores son, por lo general, productos químicos finos muy costosos; el empleo de los compuestos polihidroxílicos
15 obtenidos según la presente invención como componente poliol para la obtención de materiales espumados de poliuretano es, por lo tanto, por esta razón muy económico.

 La lactama aún existente en las mezclas de poliol obtenidas según la presente invención (por lo general aproximadamente un 5-40, preferentemente un 15-20 % en peso) aumenta también la reactividad del agua en caso dado agregada con respecto a los isocianatos, con lo que se logra una aceleración esencial de la reacción de propulsión en la espumación.

 Mediante una forma de llevar la reacción adecuada, tal como temperaturas más elevadas (se mantiene la mezcla de
25 reacción unos 5 minutos - 1 hora a unos 200 - 250°C, preferentemente unos 210 - 220°C) y/o mediante el empleo simultáneo de catalizadores básicos en sí conocidos se puede polimerizar una parte de la lactama empleada durante y/o después de la reacción de
30 disociación según la presente invención a poliamidas, que están

repartidas finamente dispersas en las mezclas de poliol que se forman según la presente invención. Tales dispersiones de poliá-
mida se pueden emplear para la obtención de materiales espumados de elasticidad más elevada o, en forma especialmente favorable,
5 para elastómeros de poliuretano de alta flexibilidad. Si se diso-
cian materiales sintéticos orgánico-inorgánicos, tal y como se describen en la publicación alemana DOS 2 525 090, entonces se obtienen dispersiones de partícula fina de ácido silícico en los
compuestos NCO-reactivos, que asimismo se pueden volver a emplear
10 para la obtención de materiales espumados de poliuretano.

Como lactamas entran en consideración, según la presente invención, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas generales



15 donde m representa un número entero entre 0 y 9 y R significa un resto piridina conteniendo preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, alifático, aralifático o en caso dado sustituido por restos de alquilo inferior.

20 Entran especialmente en consideración las lactamas de ácido ω-aminocarboxílico, tal como el ácido 3-aminopropiónico, ácido 4-aminobutírico, ácido 5-aminovaleriánico, ácido 6-aminocaprónico, ácido 10-aminocaprónico; azalactamas N-sustituídas, tales como 1-N-metilhexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-butilhexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-α-piridilhexahidro-1,4-diazepinona-(3), etc. Lactamas preferentes son butirolactama,
25 valerolactama, 1-N-metilhexahidro-1,4-diazepinona-(3) y, espe-

cialmente, ϵ -caprolactama.

La obtención de los asociados de lactama a emplear según la presente invención preferentemente como reactivos de disociación se efectúa, como descrito en la publicación alemana
5 DOS 2 062 288 y 2 062 289, mediante simple mezcla de las lactamas o bien azalactamas con los correspondientes formadores de producto de adición a temperaturas de 0 a 100°C, preferentemente 30 a 70°C. Preferentemente se emplea aquí por mol de la (aza)lactama 0,3 - 4 moles del formador de producto de adición.

10 Formadores de productos de adición adecuados según la presente invención son, además del agua, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, tal y como se mencionan, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 2 062 288, 2 062 289, 2 117 576, 2 129 198 y
15 2 238 667 (Ejemplo 1). Componentes activos según Zerewitinoff preferentes según la presente invención son etilenglicol, dietilenglicol, tiodiglicol, los propandioles isómeros, di- y tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexandiol-1,6 y los isómeros del hexandiol, hexahidroquinona, 1,4-bishidroximetilciclohexano, metilenglicol, así como los bis-semiacetales
20 del formaldehído de los compuestos polihidroxílicos anteriormente mencionados. Tienen especial preferencia el etilenglicol y dietilenglicol, así como las mezclas de estos dos compuestos. Del grupo de los dialcoholes que contienen grupos amino tienen
25 preferencia dietanolamina, N-metildietanolamina y trietanolamina. El agua se puede emplear asimismo como componente activo según Zerewitinoff. Aquí, sin embargo, por lo general es necesario realizar la reacción de disociación bajo presión más elevada.

Es posible, pero no necesario, emplear simultáneamente
30 catalizadores para acelerar el procedimiento de la presente in-

vención. Como más arriba se ha indicado, produce la presencia de catalizadores fuertemente básicos durante la reacción de disociación del poliuretano una parcial polimerización de la lactama empleada.

5 Como catalizadores preferentes son de mencionar:
los alcoholatos, fenolatos, hidróxidos y carbonato de Na, K, Li, Zn, Mg, y Al, las sales de estos metales con ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico o ácido estearínico; la sal potásica y sódica de isononilfenol
10 y p-nitrofenol; carbonato sódico y potásico, las sales sódicas y potásicas de los compuestos mercapto, así como los complejos del éster acetoacético, acetona acetílica, etc, con, por ejemplo, Al, Bi, Zn, Cu o Mn.

15 Del grupo de las aminas terciarias se pueden utilizar en sí todos los catalizadores para las reacciones de isocianato, ya que asimismo catalizan la reacción de disociación según la presente invención.

20 Como aminas terciarias son de mencionar preferentemente: trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,4-díaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, bis-(2-(N,N-dimetilamino)-etil)-éter, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, penta-
25 metildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, así como las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 229 290; como ejemplos sean mencionados
30 la 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y el 1,3-dietilaminometiltetrametildisiloxano.

También son bien adecuadas como catalizadores las aminas terciarias con átomos de hidrógeno activo, por ejemplo, trietanolamina, N-etildietanolamina, dimetiletanolamina, así como sus productos de reacción con óxido propilénico y/o óxido etilénico. Las aminas terciarias conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos se pueden emplear, como más arriba indicado, también como componentes activos según Zerewitinoff de los compuestos de adición de lactama. En este caso transcurre la disociación extraordinariamente rápida, también en los materiales de espuma dura y espumas de poliisocianurato.

En lugar de las aminas se pueden emplear también como catalizadores otras bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, o también las hexahidrotiazinas.

Las reacciones según la presente invención se catalizan especialmente por compuestos de estaño orgánicos, por ejemplo, por acilatos estánnicos, tales como octoato de estaño-II, etilhexoato de estaño-II, valeriato de estaño-II, acetato de estaño-II y laurato de estaño-II o las sales de estaño dialquílico de ácidos carboxílicos, tal como, por ejemplo, acetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico.

Otros catalizadores adecuados son cloruro de zinc, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de estaño-II y yoduro de litio. Todos los catalizadores se pueden emplear en cantidades de aproximadamente un 0,0005 hasta 4 % en peso (referido al poliuretano).

Para la realización del procedimiento de la presente invención se cortan, rasgan o molturan los residuos o bien la mercancía defectuosa de poliuretano en forma adecuada para aumentar la superficie de las partículas y, de esta manera, se ele-

rar la reacción de disociación. Estas partículas se introducen entonces en la lactama o bien en el asociado de lactama previamente calentado a la temperatura de reacción indicada, convenientemente de manera que las nuevas partículas sean agregadas cuando las otras se hayan disuelto en la lactama o bien en el asociado de lactama. Con tandas más pequeñas y al principio de reacción se pueden introducir las partículas de poliuretano también en el asociado de lactama frío o bien moderadamente calentado y ser calentadas con éste a la temperatura de reacción. A las temperaturas indicadas han terminado las reacciones de disociación también sin el empleo simultáneamente de catalizadores ya después de segundos, en los casos menos favorable después de minutos.

A una temperatura de 165°C se disuelven los copos de espuma blanda, por ejemplo, ya en unos 5 segundos en los asociados de lactama, las espumas duras altamente reticuladas precisan por lo general unos 1 - 2 minutos.

Se pueden introducir hasta aproximadamente 2 partes en peso de material sintético de poliuretano en una parte en peso de asociado de lactama. Con cantidades mayores de poliuretano en la mezcla de reacción aumenta, sin embargo, la viscosidad, con lo que disminuye la humectación de las partículas de poliuretano y la reacción se hace más lenta en comparación con los valores arriba indicados. Este efecto se aprécia, sin embargo, sólo cuando se haya introducido relativamente mucho poliuretano y se puede compensar, sin más, mediante dispositivos adecuados de agitación y amasamiento.

Preferentemente se mezclan en total unos 0,5 hasta 1 partes en peso de poliuretano con 1 parte en peso de lactama o bien asociado de lactama. La viscosidad de los productos del procedimiento se encuentra entonces correspondientemente entre

unos 4000 y 50.000 cP a 20°C.

En principio, se puede proceder también a la inversa de como arriba indicado, es decir, mezclar la cantidad total del poliuretano con la lactama o bien el asociado de lactama o agregar el asociado de lactama al poliuretano. Ante todo, en los materiales espumados (debido a su gran volumen) resulta este modo de trabajo poco conveniente.

El procedimiento de la presente invención permite elaborar los residuos y la mercancía defectuosa de material sintético de poliuretano sin presión alguna con aparatos agitadores sencillos a compuestos NCO-reactivos. Debido a la sencillez del procedimiento, se le da así al fabricante o elaborador de materiales sintéticos de poliuretano la posibilidad de transformar los residuos directamente en productos utilizables de nuevo, con lo cual se reducen los gastos de almacenamiento, de transporte y de eliminación. Además se logra una considerable disminución de la polución ambiental por los residuos de material sintético de poliuretano almacenados en depósitos.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que debido a la reacción de disociación de desarrollo muy rápido se puede realizar en forma continua. Según una variante preferente de la presente invención se introducen los residuos de poliuretano y las lactamas o bien los productos de adición de lactama simultáneamente o desde lugares distintos en una máquina de tornillo sin-fín, que convenientemente está dotada en dirección de flujo delante del lugar de alimentación de un dispositivo desgasificador para eliminar el aire introducido con el poliuretano. Esto tiene la ventaja de que durante la reacción de disociación de la presente invención no se pueden presentar reacciones secundarias producidas por el oxígeno.

no del aire. Especialmente cuando se ha de trabajar bajo presión (por ejemplo, empleando productos de adición de lactama-agua) se emplean ventajosamente dispositivos mecánicos, tal y como se describen en la publicación alemana DOS 2 442 387. Mediante un simple ensayo previo se puede determinar fácilmente en esta variante preferente del procedimiento de la presente invención cómo se han de ajustar entre sí el tiempo de residencia de la mezcla de reacción y la temperatura en la extrusora para que quede garantizada una disociación total del poliuretano introducido.

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el procedimiento de la presente invención y la utilización de los polioles obtenidos según la presente invención. Siempre que no se señale otra cosa, las indicaciones numerales se habrán de entender como partes en peso o bien % en peso.

Ejemplo 1.

Los residuos de material espumado empleados en el presente ejemplo provienen de un material espumado de poliéter-poliuretano blando, de células abiertas, que se había obtenido de la siguiente manera:

100 partes en peso de un poliéter constituido de óxido propilénico y óxido etilénico con 1,2-propilenglicol y trimetilolpropano como iniciador, con un índice OH de 49, 4 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de un poliétersiloxano, 0,2 partes en peso de trietilendiamina y 0,25 partes en peso de la sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaprónico se mezclan bien entre sí. A esta mezcla se le agregan 50 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) y se mezcla bien con un agitador rápido. Después de un período de iniciación de unos 10 segundos comienza la reacción de espumación y se forma

un material espumado de poliuretano blanco, blando, elástico, que tiene los poros abiertos, un peso específico de 38 kg/m^3 y teóricamente está reticulado con un exceso de 0,02 equivalentes de NCO (índice 102). Se termina de calentar durante 2 horas a 100°C . 250 g de copos de material espumado de este material espumado se alimentan en porciones a un aparato agitador provisto de refrigerador de reflujo y termómetro interior, que previamente se había alimentado con 250 g de un producto de adición de cantidades equimolares de ϵ -caprolactama y etilenglicol y calentado a una temperatura de 190°C . La reacción se inicia inmediatamente bajo ligera espumación y ha terminado después de pocos segundos con la total disolución de los copos. Se obtiene de esta manera un compuesto polihidroxílico con una viscosidad $\eta_{20^\circ} = 1475 \text{ cP}$, un índice OH de 130 y un contenido en nitrógeno básico de un 0,73 %.

Este compuesto NCO-reactivo se puede emplear como componente "poliol" en el procedimiento de poliadición de isocianato y da solo o en mezcla con otros polioles, según la finalidad de empleo, modo del procedimiento y número de los reactantes, materiales espumados de poliuretano blandos o duros o elastómeros de poliuretano flexibles.

Ejemplo 2

2000 g de copos de material espumado, de un material espumado de poliuretano de células abiertas, elástico, blando, obtenido como anteriormente descrito, se introducen análogo en el ejemplo 1 en 1000 g de asociado de ϵ -caprolactama, compuesto de 636 g de ϵ -caprolactama y 364 g de etilenglicol y se disocia como descrito en el ejemplo 1. El producto del procedimiento forma dos fases. Ambas fases representan compuestos polihidroxílicos activados, que solos o en mezcla entre sí, o en mezcla con otros compuestos polihidroxílicos conocidos, se pueden emplear

como componente polioli de los más distintos materiales sintéticos de poliuretano obtenibles según el procedimiento de poliadi-

5 ción de isocianato:
Fase I: índice OH = 252, nitrógeno de base = 2,03 % en peso, viscosidad a 20°C = 1236 cP;

Fase II: índice OH = 572, nitrógeno de base = 3,61 %, viscosidad a 20°C = 6746 cP.

Ejemplo 3

10 1500 g de copos de material espumado de un material espumado de poliuretano obtenido como descrito en el ejemplo 1 se introducen en 1000 g de asociado de ϵ -caprolactama, compuesto de 506 g de ϵ -caprolactama y 494 g de dietilenglicol y se disocia conforme al ejemplo 1. Mediante cuidadosa separación de

15 fases se pueden separar del producto de reacción así obtenido tres fases, que representan, cada una, compuestos polihidroxílicos activados y solos o en mezcla entre sí, o en mezcla con otros compuestos polihidroxílicos se pueden emplear como componente polioli para la obtención de materiales espumados de poliuretano.

20 Fase I: índice OH = 154, nitrógeno de base = 0,71 %, viscosidad a 20°C = 1242 cP;

Fase II: índice OH = 364, nitrógeno de base = 2,32 %, viscosidad a 20°C = 15710 cP;

25 Fase III: índice OH = 259, nitrógeno de base = 1,46 %, viscosidad a 20°C = 69450 cP.

Ejemplo 4

Los residuos de material espumado empleados en este ejemplo provienen de una espuma dura de poliuretano de células cerradas, que se obtuvo como sigue:

75 partes de un poliéter obtenido de óxido propilénico con una mezcla de sacarosa, trimetilolpropano y agua como iniciador, con un índice OH de 380, 15 partes de un compuesto polihidroxi-
lico iniciado del producto de reacción de dietilfosfito, formal-
5 dehidro y dietanolamina (índice OH 450),
10 partes de aceite de ricino,
1 parte de una solución acuosa de un sulfonato de ácido graso,
2 partes de un agente de dispersión comercial,
1,5 partes de un poliétersiloxano,
10 28 partes de Frigen y
0,8 partes de trietilamina
se mezclan bien entre sí.

A esta mezcla se le agregan 110 partes de un difenil-
metandiisocianato con un contenido en isocianato de un 31 % y
15 se mezcla bien con un agitador de altas revoluciones. Después
de un tiempo de iniciación de unos 10-20 se forma una espuma de
poliuretano dura, amarilla hasta marronácea, que tiene las célu-
las abiertas y presenta un peso específico de 28-30 kg/m³. Des-
pués de un período de endurecimiento de varios días se desmenuza
20 este material espumado duro de poliuretano en pequeñas partícu-
las. 1000 g de estas partículas de material espumado se introdu-
cen en 1000 g de asociado de ϵ -caprolactama, compuesto de 636 g
de ϵ -caprolactama y 364 g de etilenglicol, y se disocia según
el ejemplo 1. Se obtiene un compuesto polihidroxiílico altamente
25 viscoso, que asimismo se puede emplear para la obtención de los
más distintos materiales sintéticos de poliuretano, pero prefe-
rentemente para la obtención de materiales espumados de poliure-
tano duros.

Naturalmente se puede aumentar más aún la cantidad de
30 los residuos de poliuretano introducidos en el asociado de capro-
lactama. Sin embargo, aquí se obtienen entonces productos con

viscosidades relativamente altas. Por ejemplo, se obtiene con una proporción de 1,3 partes de poliuretano por 1 parte de asociado de caprolactama un compuesto polihidroxílico con un índice OH de 408 y una viscosidad de $\eta_{20^{\circ}\text{C}} > 300000$ cP.

5 En mezcla con los demás poliésteres, poliéteres o polioles de bajo peso molecular, tal y como son en sí conocidos en la química de los poliuretanos, se pueden emplear, sin embargo, estos productos, asimismo, para la obtención de nuevos materiales sintéticos de poliuretano.

10 Ejemplo 5

Este ejemplo muestra que mediante forma adecuada de llevar la reacción una parte de la ϵ -caprolactama agregada se puede polimerizar a poliamida finamente dispersada repartida en el producto de reacción, con lo cual los materiales sintéticos de poliuretano obtenidos del producto de reacción reciben una elasticidad y resistencia al recalcado mejorada.

15 350 g de partículas de material espumado de poliuretano del material espumado duro de poliuretano descrito en el ejemplo 4 se introducen a 190°C en 1000 g de un asociado de 636 g de ϵ -caprolactama y 364 g de etilenglicol. Después de que las partículas de material espumado de poliuretano introducidas se hayan disuelto en el asociado de lactama se aumenta la temperatura a 205°C y la mezcla se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. Después de enfriar se obtiene una sustancia cerosa, 25 conteniendo poliamida, con un índice OH de 560.

El compuesto polihidroxílico así obtenido se puede hacer reaccionar en forma en sí conocida con 4,4'-difenilmetan-diisocianato ó 2,6-toluidendiisocianato a nuevos materiales sintéticos de poliuretano, que se caracterizan por elevada elasticidad y resistencia al recalcado mejorada.

30

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra que con el procedimiento de la presente invención no sólo se disocian las clases de enlaces de isocianato prolongadoras de cadena y según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 22 38 667 los enlaces de isocianato lábiles ramificadores de cadena, sino también el muy estable grupo isocianurato y el grupo carbodiimida. El material espumado de poliuretano de poliéster duro empleado en este ejemplo se obtuvo, de manera que contuviese aproximadamente un 5 % de grupos isocianurato y un 6 % de grupos carbodiimida:

25 partes del poliéster sintetizado de ácido Het y etilenglicol, del índice OH 300,
12 partes de fosfato tricloroetílico,
1,5 partes de un poliétersiloxano usual en el mercado,
1 parte de glicerina y
1,5 partes de una solución al 25 % de acetato potásico en dietilenglicol se mezclan bien en 20 partes de triclorofluórometano. A esta mezcla se le agregan 100 partes de un prepolímero de isocianato, obtenido de difenilmetandiisocianato industrial con un contenido en isocianato de un 31 % y un sucrosa-poliéter-poliol del índice OH 210, y se mezcla bien con un agitador rápido.

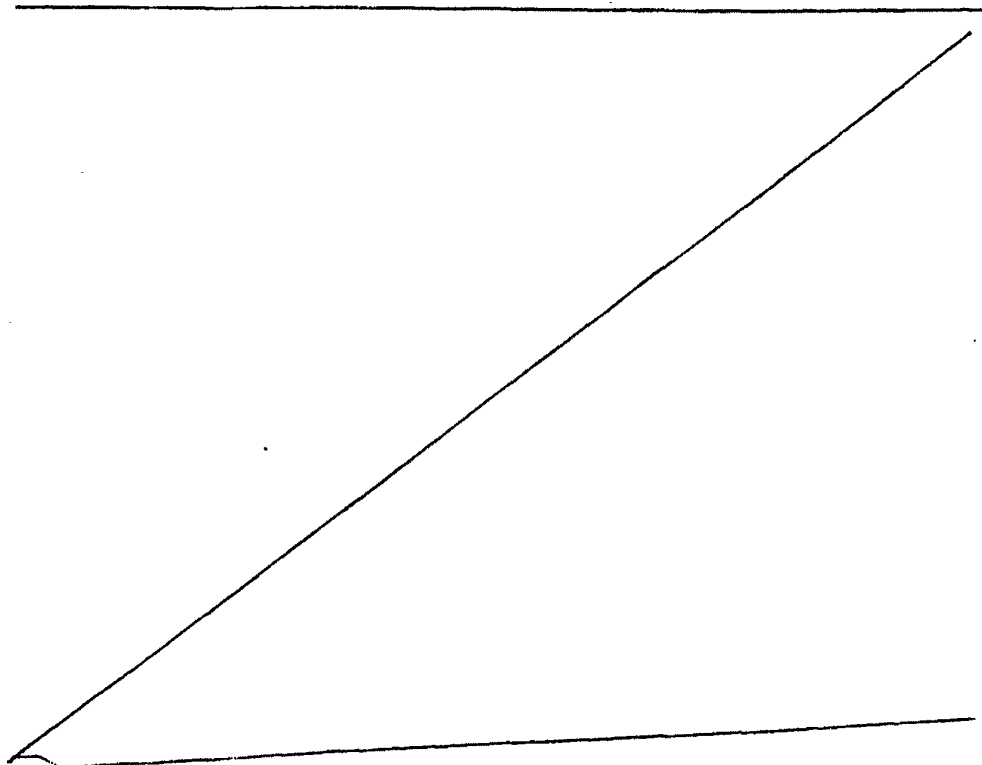
Se forma un material espumado de poliuretano duro, de celdas cerradas (índice isocianato 200), que contiene aproximadamente un 5 % de enlaces cianurato y un peso específico de 35 kg/m^3 .

200 g de copos de material espumado de este material espumado de poliuretano se introducen en porciones a 175°C en un producto de adición de 500 g de ϵ -caprolactama y 256 g de N-metildietanolamina. Después de, en cada caso, 2 minutos se han disuelto las partículas de material espumado introducidas, pudién-

dose entonces agregar más material espumado. De esta manera se
obtiene un líquido con una viscosidad $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 2184 \text{ cP}$, un ín-
dice OH de 440 y un contenido en nitrógeno básico de un 5 %,
que, sin adición de ulteriores activadores, se puede emplear co-
5 mo componente polihidroxlíco para nuevos materiales sintéticos
de poliuretano.

Naturalmente se puede aumentar más aún la proporción
cuantitativa entre el material espumado introducido y el asocia-
do de lactama. La viscosidad de los productos obtenidos sube en-
10 tonces, sin embargo, considerablemente.

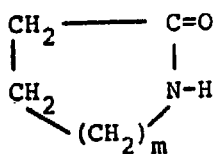
Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
15 principio fundamental.



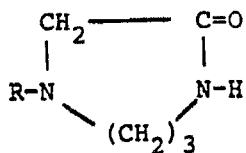
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para disociar poliuretanos celulares y no celulares a materiales de partida de nueva utilización para el proceso de poliadicción de isocianato, caracterizado porque los poliuretanos se hacen reaccionar a 150 hasta 250°C, en caso dado bajo presión más elevada, con fusiones de lactama o asociados entre lactamas y formadores de productos de adición conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como lactamas se emplean aquéllas de fórmulas generales



(m = 0 a 9)



donde R significa un resto alifático, aralifático o un resto piridina, en caso dado sustituido por restos de alquilo inferior.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente disociador se emplean mezclas en equilibrio de asociación de ε-caprolactama con etilenglicol, dietilenglicol, dietanolamina, trietanolamina ó N-metil-dietanolamina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque la reacción de disociación se acelera mediante adición de un 0,0005 - 4 % en peso de catalizadores, referido al poliuretano.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque la mezcla de reacción se expone durante 5 a 60 minutos a una temperatura de 200 - 250°C y/o a los efectos de catalizadores básicos para polimerizar así la lactama empleada parcialmente a poliamidas.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque la disociación de los poliuretanos se efectúa en forma continua en una máquina de tornillo sin-fín.

15 7.- Procedimiento para disociar poliuretanos celulares y no celulares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 DIC. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

El Gerente de la Fábrica de
Farmacia de la Bayer AG, Alemania

