



CONCEDIDA

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	463396	
23	FECHA DE PRESENTACION	
	20 OCT. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 47 482.8	21.10.76	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

54 TITULO DE LA INVENCION

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

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

JURGEN ICK, HANS JOACHIM MEINERS, GUNTER OERTEL, GUNTER HAUPTMANN, KLAUS KONIG.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Concedida en virtud de la solicitud de patente de invención presentada por el solicitante, en la presente fecha, y en virtud de la memoria adjunta, con utilidad para el Estado. CONUTILICISE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA tenida de la Memoria adjunta.

20 JUN 1978

Es sabido que los materiales espumados conteniendo grupos uretano tienen amplia aplicación, por ejemplo, en el terreno de los aislamientos, para la obtención de elementos estructurales y para fines de tapicería.

5 También se conoce la obtención de materiales espumados conteniendo grupos uretano, endurecedores en frío, a partir de polioles de alto peso molecular, por ejemplo, poliéteres conteniendo grupos hidroxilo, poliisocianatos, agua y/u otros agentes de propulsión, en caso dado en presencia de catalizadores y
10 otros agentes auxiliares.

Aquí se emplean frecuentemente poliéteres que contienen como mínimo dos grupos hidroxilo, donde como mínimo aproximadamente un 10 % de los grupos OH existentes son grupos OH primarios que presentan, por ejemplo, un peso molecular de 400 -
15 10.000, por ejemplo, en combinación con los poliisocianatos.

Como poliisocianato entra en consideración, por ejemplo, una mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros.

Los materiales espumados endurecedores en frío, hasta
20 ahora conocidos, a base de una mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 425 657 (Ejemplos 1 - 5), presentan el siguiente grave inconveniente (que se aprecia especialmente al espumar en molde):

25 También después de tiempos de desmoldeo de aproximadamente 10 mi-

nutos estas espumas son aún irreversiblemente deformables.

Esta tendencia a la deformación se puede vencer mediante almacenamiento intermedio durante unas 24 horas o por calentamiento subsiguiente de los materiales espumados desmoldeados (unos 30 minutos/120°C), pero sigue siendo en todos los casos desventajoso. Además, según la publicación alemana DOS 2 425 657 no es posible alcanzar tiempos de desmoldeamiento inferiores a 5 minutos.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de materiales espumados flexibles, endurecibles en frío, conteniendo grupos uretano, que se basa en el empleo de una mezcla determinada de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros, mediante el cual se evitan las desventajas arriba indicadas.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados endurecidos en frío, flexibles, conteniendo grupos uretano, por reacción de poliéteres que lleven como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 400 - 10.000, donde como mínimo un 10 % en peso de los grupos hidroxilo existentes representan grupos hidroxilo primarios, con una mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros, en presencia de agentes de propulsión y, en caso, dado, en presencia de catalizadores y ulteriores agentes auxiliares de la espumación, caracterizado porque la mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos contiene un 60 - 90 % en peso, prefe-

rentemente un 65 - 80 % en peso de 4,4'-difenilmetan-diisocianato y un 3 - 30 % en peso, preferentemente un 10 - 30 % en peso de 2,4'-difenilmetan-diisocianato. Tiene especial preferencia una mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros que contiene un 10 - 25, especialmente un 10 - 20 % en peso de 2,4'-difenilmetan-diisocianato.

Sorprendentemente se han demostrado las siguientes ventajas industriales según la presente invención:

1. Debido a endurecimiento muy rápido de estos sistemas de material espumado se pueden lograr unos tiempos de residencia en el molde extraordinariamente cortos de 3 minutos hasta menos de 1 minuto.
2. El rápido endurecimiento reduce la propensidad a la deformación en forma decisiva, con lo que se acortan claramente los eventuales tiempos de almacenamiento intermedio. Ya no es necesario calentar las piezas conformadas después de su desmoldeo. Los materiales espumados se pueden embalar, por ejemplo, después de 20 minutos, sin que se presente deformación alguna.

La mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros, a emplear según la presente invención, así como su obtención, son en sí conocidos.

Como componentes de partida a emplear simultáneamente según la presente invención en caso dado en cantidades de como máximo un 20 % en peso, referido a la mezcla de poliisocianato a emplear según la presente invención, entran en consideración

los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y otros aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, páginas 75 hasta 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilen-

5 diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato así como las mezclas de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1 202 785, patente US 3 401 190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluiden-

10 diisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',

15 4"-triisocianato, m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianato según la patente US 3 454 606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen en la publicación alemana DAS 1 157 601 (patente US 3 277 138), poliisocianatos llevando grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1 092 007 (patente

20 US 3 152 162), diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3 492 330, poliisocianatos llevando grupos alofanato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente británica 994 890, en la patente belga 761 626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7 102 524, poliisocianatos llevando grupos isocianurato

25 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 DOS 1 929 034 y 2 004 048, poliisocianatos llevando grupos uretano, tal y como se describen en la patente belga 752 261 o en la patent US 3 394 164, poliisocianatos llevando grupos érea acilados según la patente alemana 1 230 778, poliisocianatos llevando grupos biuret, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 101 394 (patentes US 3 124 605 y 3 201 372) así como en la patente británica 889 050, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal como se describen en la patente US 3 654 106, poliisocianatos llevando 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 y los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímero según la patente US 3 455 883.

También es posible emplear simultáneamente los residuos de destilación que llevan grupos isocianato, que se obtienen en la producción industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos anteriormente mencionados.

Asimismo se pueden emplear simultáneamente isocianatos monofuncionales, tales como propilisocianato, ciclohexilisociana-

to, p-clorofenilisocianato, fenilisocianato, toluilisocianato.

Componentes de partida a emplear según la presente invención son, además, los poliéteres conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo de un peso molecular por regla general de 400 a 10.000, especialmente dos a ocho, preferentemente sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 hasta 10.000, preferentemente 1000 hasta 6000, representando en los poliéteres como mínimo un 10 % de los grupos hidroxilo grupos hidroxilo primarios.

Estos poliéteres son en si conocidos y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico y en caso dado óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tal como agua, alcoholes, amoniaco o aminas, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) o -(1,2), trimetilolpropano, glicerina, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, etanolamina ó etilendiamina, formándose los grupos hidroxilo primarios (en posición final) preferentemente por reacción de óxido etilénico. 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. Asimismo son adecuados los poliéteres modificados por polimeros de vinilo, tal y como se forman, por ejem-

plo, por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, patente alemana 1 152 536), al igual que los polibutadienos conteniendo grupos OH.

5 Componentes de partida a emplear simultaneamente según la presente invención en caso dado junto con los poliéteres en cantidades de hasta un máximo de un 50 % en peso, referido al poliéter son, además, los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, de poliéteres libres de grupos hidroxilo primarios, 10 polioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares, con un peso molecular por regla general de 400 - 10.000, especialmente aquellos del peso molecular 800 hasta 10.000 15 preferentemente 1.000 hasta 6.000.

 Los poliésteres que llevan 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, 20 preferentemente divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídrido de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos 25 pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromáti-

ca y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o insaturados.

Como ejemplos de estos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebá-
5 cico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetraclo-
roftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maléico, anhídrido de ácido ma-
10 léico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, tales como ácido oleico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo y tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y
15 -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita, sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos
20 carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.
25

También los poliéteres a emplear en caso dado simultaneamente según la presente invención, que llevan das, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, (pero ningún grupo hidroxilo primario), son aquellos de clase en si conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epíclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tal como agua, alcoholes o aminas, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, etanolamina ó etilendiamina.

También entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas 1 176 358 y 1 064 938. Todos estos poliéteres no contienen grupos OH primarios.

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

Como poliacetales entran en consideración los compuestos obtenibles, por ejemplo, de glicoles, tales como dietilengli-

col, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenildimetilmetano, hexandi-
ol y formaldehido. También por polimerización de acetales
cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la pre-
sente invención.

5 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo en-
tran en consideración aquellos de clase conocida, que se pueden
obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propan-
diol-(1,3), butandi-ol-(1,4) y/o hexandi-ol-(1,6), dietilenglicol,
trietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos,
10 por ejemplo, carbonato difenílico, ó fosgeno.

 Entre las poliesteramidas y poliamidas se cuentan, por
ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes saturados e insatu-
rados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes satu-
rados e insaturados, y sus mezclas, principalmente los conden-
sados lineales.
15

 Según la presente invención también se pueden emplear
compuestos polihidroxicos que ya contienen grupos uretano o
úrea, así como polioles naturales, en caso dado modificados, tal
como aceite de ricino, carbohidratos o féculas. También son uti-
lizables los productos de adición de óxidos alquilénicos a resi-
20 nas de fenol-formaldehido ó también a resinas de úrea-formalde-
hido.

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

Saunders-Frisch, Intrescience Publishers, New York, Londres,
tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1964,
páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch,
tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966,
5 por ejemplo, en las páginas 45 - 71.

Naturalmente se pueden emplear simultáneamente mezclas
de los compuestos arriba mencionados conteniendo como mínimo dos
átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos,
con un peso molecular de 400 - 10.000, por ejemplo, mezclas de
10 poliéteres y poliésteres.

Como componentes de partida a emplear simultáneamen-
te según la presente invención en caso dado en cantidades de has-
ta un 50 % en peso, referido al poliéter, entran también en con-
sideración los compuestos como mínimo con dos átomos de hidróge-
no reactivos con respecto a los isocianatos de un peso molecular
15 de 32 - 400. También en este caso se entienden bajo esto compues-
tos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol
y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que llevan gru-
pos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes prolon-
20 gadores de cadena o agentes de humectación. Estos compuestos lle-
van por regla general 2 a 8, preferentemente 2 ó 3 átomos de hi-
drógeno reactivos con respecto a los isocianatos.

Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados:
etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4)
25 y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8),

neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinina, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicols con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, di-hidroxi-etil-hidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, ácido 4-hidroxio-
 10 ó -amino-ftálico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano, toluilendiamina, metilen-bis-clorocanilina, éster de ácido metilen-bis-antra-
 15 nílico, éster de ácido diaminobenzoico y las clorofenilendiaminas isómeras. Según la presente invención se pueden emplear hidroxialquilaminas con grupos amino secundarios y/o primarios en posición final; en especial sean mencionados como ejemplo los siguientes compuestos:

N-metilamino-etanol. N-metilamino-propanol, hidroxialquilpiperazinas, tales como, por ejemplo, hidroxietilpiperazina, 2-(metil-(3-aminopropil)-amino)-etanol, 2-amino-2-metilpropanol, 4-hidroxi-butyl-3-aminopropiléter.

También en este caso se pueden emplear mezclas de distintos compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular

de 32 - 400.

Según la presente invención pueden estar contenidos en cantidades hasta un 50 % en peso, referido al poliéster, también compuestos polihidroxílicos que contengan productos de poliadiación o bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si reacciones de poliadiación (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino-funcionales) o bien reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos que llevan grupos hidroxilo arriba mencionados. Tales procedimientos se conocen, por ejemplo, por las publicaciones alemanas DAS 1 168 075 y 1 260 142, así como las publicaciones alemanas DOS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 y 2 550 862. Sin embargo también es posible, según la patente US 3 869 413 ó bien la publicación alemana DOS 2 550 860, mezclar una dispersión acuosa de polímero terminada con un compuesto polihidroxílico y a continuación retirar el agua de la mezcla.

Según la presente invención se emplean agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de propulsión. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo. alcanos sustituidos por halógeno, tal como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluorotriclorometano,

clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además, butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también por adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos tal como nitrilo del ácido azoisobutírico. Otros ejemplos de agentes de propulsión así como detalles sobre el empleo de agentes de propulsión figuran en *Kunststoff Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtles, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 hasta 455 y 507 hasta 510.

Según la presente invención se emplean simultáneamente con frecuencia catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tal como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza.biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetil-aminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las conocidas bases de Mannich de aminas secundarias, tales como dimetilamina, y aldehidos, preferentemente formaldehido, o cetonas tal como acetona, metiletilcetona ó ciclohexanona y fenoles, tal como fenol, nonilfenol ó

bisfenol.

Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, como catalizadores, son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-
5 dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos de alquileo, tal como óxido propilénico y/u óxido etilénico.

Como catalizadores entran además en consideración las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen,
10 por ejemplo, en la patente alemana 1 229 290 (correspondiente la patente US 3 620 984), por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores también entran en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos de tetraalquil-
15 ammonium, además, los hidróxidos alcalinos tal como hidróxido sódico, los fenolatos alcalinos, tal como fenolato sódico, o los alcoholatos alcalinos, tal como metilato sódico. Como catalizadores también se pueden emplear las hexahidrotiazinas.

Según la presente invención se pueden utilizar como catalizadores también compuestos organo-metálicos, especialmente los
20 compuestos de estaño orgánicos.

Como compuestos de estaño orgánicos entran en consideración, preferentemente, las sales del estaño(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño
25 (II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II) y los com-

puestos de estaño(IV), por ejemplo, óxido de estaño dibutílico, dicloruro de estaño dibutílico, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico ó diacetato de estaño dioctílico. Naturalmente se pueden emplear todos los catalizadores arriba mencionados como mezclas.

Otros representantes de los catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre la manera de actuación de los catalizadores figuran en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Hächten, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de poliésteres a emplear según la presente invención de un peso molecular de 400 hasta 10.000.

Según la presente invención se pueden emplear simultáneamente también en caso dado aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la espuma. Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino ó las sales de ácidos grasos con aminas tales como dietilamina ácido oleica o dietanolamina ácido estearica. También se pueden emplear simultáneamente sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos tal como del ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetandisulfónico, o de ácidos grasos tales como ácido ricinólico o de ácidos grasos polimeros, como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran en consideración los poliétersiloxanos, especialmente los representantes solubles en agua. Estos compuestos estan por lo general constituidos por unión de un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto de polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2 834 748, 2 917 480 y 3 629 308.

Según la presente invención puede ser ventajoso trabajar, sin embargo, bajo ausencia de estabilizadores de espuma del tipo de los poliétersiloxanos.

Según la presente invención se pueden emplear simultáneamente retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además, reguladores de las células de clase en si conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en si conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato o amoniumfosfato o -polifosfato, además, estabilizadores contra el envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Otros ejemplos de aditivos y estabilizadores de la espuma así como reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la infla-

mación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático que se pueden emplear simultáneamente según la presente invención, así como detalles sobre el empleo y modo de actuación de estos aditivos se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 103 hasta 113.

Los componentes de la reacción se hacen reaccionar entre sí según el procedimiento de una sola etapa conocido, según el procedimiento de prepolímero o el procedimiento de semipropolímero empleándose instalaciones mecánicas, por ejemplo, aquellas que se describen en la patente US 2 764 565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración que también entran en consideración en el procedimiento de la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.

En la obtención de materiales espumados se efectúa según la presente invención frecuentemente la espumación en moldes. Aquí se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o 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 molde se puede efectuar aquí de manera que la pieza conformada muestra 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 llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo mas 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 "overpacking"; este modo de trabajo se conoce, por ejemplo, por las patentes US 3 178 490 y 3 182 104.

En el espumado en molde se emplean frecuentemente los "desmoldeadores externos" en si conocidos, tales como aceites de silicona. Pero también se pueden emplear "desmoldeadores internos", en caso dado en mezcla con los desmoldeadores externos, tal y como se conocen por las publicaciones alemanas DOS 2 121 670 y 2 307 589.

Naturalmente también se pueden obtener materiales espumados por esumación en bloque o por el procedimiento en si conocido de banda de transporte doble.

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

Los productos obtenidos según la invención se emplean, por ejemplo, como materiales para tapicerías.

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

5 A) 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se ha modificado con óxido de etileno de manera que en posición final resulten un 80 % de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28, 3,2 partes en peso de agua, 0,15 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,10 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter, 5 partes en peso de triclorofluorometano y

10 B) 54,8 partes en peso de una mezcla de poliisocianato, compuesta de 34 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 51 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato y 15 % en peso de poli-fenilpolimetileno poliisocianatos oligómeros se hacen reaccionar entre si en un molde cerrado.

Tiempo de desmoldeo: 8 minutos.

15 Se obtiene un material espumado conformado flexible con las siguientes propiedades mecánicas:

20	Peso específico en bruto	DIN 53420 (kg/m ³)	44
	Ensayo de tracción	DIN 53 571 (KPa)	130
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571 (%)	150
	Ensayo de presión	DIN 53577 (KPa)	5,4

Ejemplo 2

A) 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado

con trimetilolpropano, que se ha modificado con óxido etilénico de manera que en posición final resulten un 85 % de grupos hidroxilo con un índice OH de 28, 2,7 partes en peso de agua, 0,33 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,1 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter, 0,5 partes en peso de N-metil-morfolina, 0,02 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico, 1,5 partes en peso de glicerina, 8 partes en peso de triclorofluorometano y

B) 54,0 partes en peso de una mezcla de poliisocianato compuesta de un 5 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 80 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 15 % en peso de polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros se hacen reaccionar entre si en un molde cerrado.

Tiempo de desmoldeo: 1 minuto

Se obtiene un material espumado conformado, flexible, con las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	DIN 53420	(kg/m ³)	43
Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	105
Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	130
Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	5,8

Ejemplo 3

A) 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se ha modificado con óxido etilénico

de manera que en posición final resulten un 75 % de grupos hidroxilo con un índice OH de 35, 2,7 partes en peso de agua, 0,33 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,06 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter, 0,5 partes en peso de N-metil morfina, 0,2 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico, 1,5 partes en peso de glicerina, 8 partes en peso de triclorofluorometano, y

B) 50,4 partes en peso de una mezcla de poliisocianato compuesta de un 10 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 75 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 15 % en peso de polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros, que contienen un 20 % en peso de tolulendiisocianato (2,4- : 2,6-isómeros como 80 : 20), se hacen reaccionar entre si en un molde cerrado.

Se obtiene un material espumado conformado, flexible, con las siguientes propiedades mecánicas:

Tiempo de desmoldeo:	1 minuto 30 segundos		
Peso específico en bruto	DIN 53420	(kg/m ³)	42,5
Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	85
Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	145
Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	4,7

Ejemplo 4

A) 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con glicerina, que se ha modificado con óxido etilénico de mane-

ra que en posición final resulten un 80 % de grupos hidroxilo con un índice OH de 28, 3,0 partes en peso de agua, 0,55 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,06 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter, 5 partes peso de trifluormetano y

B) 51,75 partes en peso de una mezcla de poliisocianato compuesta de un 26 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 64 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 10 % en peso de polifenil-polimetilen-poliisocianados oligómeros, se hacen reaccionar entre si en un molde cerrado.

Se obtiene un material espumado conformado, flexible, con las siguientes propiedades mecánicas:

	Peso específico en bruto	DIN 53420 (kg/m ³)	56
	Ensayo de tracción	DIN 53571 (KPa)	200
15	Alargamiento a la rotura	DIN 53571 (%)	185
	Ensayo de presión	DIN 53577 (KPa)	6,8
	Tiempo de desmoldeo: 2 minutos 30 segundos		

Con la misma receta se obtiene una espuma libre con las siguientes propiedades mecánicas:

20	Peso específico en bruto	DIN 53420 (kg/m ³)	44
	Ensayo de tracción	DIN 53571 (KPa)	110
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571 (%)	180
	Ensayo de presión	DIN 53577 (KPa)	3,2

Ejemplo 5

5 A) 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se ha modificado con óxido etilénico de manera que en posición final resulten un 80 % de grupos hidroxilo con un índice OH de 28, 2,7 partes en peso de agua, 0,20 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,06 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter, 5 partes en peso de triclorofluorometano, y

10 B) 48,8 partes en peso de una mezcla de poliisocianato compuesta de un 10 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 60 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 30 % en peso de polifenilpolimetilenpoliisocianato se hacen reaccionar entre si en un molde cerrado.

Tiempo de desmoldeo: 2 minutos

15 Se obtiene un material espumado conformado con las siguientes propiedades mecánicas:

20	Peso específico en bruto	DIN 53420	(kg/m ³)	43
	Ensayo de tracción	DIN 53571	(KPa)	80
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571	(%)	105
	Ensayo de presión	DIN 53577	(KPa)	3,8

Ejemplo 6

A) 100 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado

con trimetilolpropano, que se ha modificado con óxido etilénico de manera que en posición final resulten un 60 % de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28, 3,0 partes en peso de agua, 0,5 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,06 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter, 5 partes en peso de triclorofluorometano, y

B) 51,75 partes en peso de una mezcla de poliisocianato, compuesta de un 26 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 69 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 5 % en peso de polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros se hacen reaccionar entre si en un molde cerrado.

Tiempo de desmoldeo: 2 minutos 30 segundos.

Se obtiene un material espumado conformado, flexible, con las siguientes propiedades mecánicas:

15	Peso específico en bruto	DIN 53420 (kg/m ³)	51
	Ensayo de tracción	DIN 53571 (KPa)	205
	Alargamiento a la rotura	DIN 53571 (%)	215
	Ensayo de presión	DIN 53577 (KPa)	5,4

Ejemplo 7

20 Obtención de un material espumado integral flexible.

95 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se ha modificado con óxido etilénico de manera que en posición final resulten aproximadamente un 80% de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28, 5 partes

en peso de etilenglicol, 0,4 partes en peso de agua, 0,35 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano, 0,5 partes en peso de tetrametiletilendiamina, 8 partes en peso de triclorofluorometano se agitan entre si. A continuación se efectua la mezcla con 28,0 partes en peso de una mezcla de poliisocianato de 10 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 75 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato y 15 % en peso de polifenil-poli-metilen-poliisocianatos oligómeros.

Tiempo de desmoldeo: 2 minutos

La mezcla de reacción se introduce en un molde cerrado. Se obtiene un material espumado conformado con piel integral (material espumado integral flexible) con las siguientes propiedades:

Peso específico en bruto	(DIN 53420)	(kg/m ³)	105
Resistencia a tracción	(DIN 53571)	(KPa)	135
Alargamiento a la rotura	(DIN 53571)	(%)	115
Ensayo de presión	(DIN 53577)	(KPa)	13,5

Mediante comparación del ejemplo 1 con los ejemplos 2 - 6 se demuestra la influencia de la proporción de 2,4'-/4,4'-isómeros y de la proporción de dos núcleos/varios núcleos sobre el tiempo de desmoldeo.

Mientras una espuma moldeada con una proporción de dos núcleos de aproximadamente un 85 % en peso, referido a la mezcla de poliisocianato y una proporción en difenilmetan-diisocianato de aproximadamente un 50 % en peso, referido a la mezcla

de poliisocianato se puede desmoldear después de 8 minutos (véase el ejemplo 1) se puede desmoldear una espuma moldeada con igual proporción de dos nucleos y con una proporción de un 75 % en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato después de 1 minuto (vease el ejemplo 2). Las espumas descritas bajo los ejemplos 2 - 6 endurecen tan rapidamente que las espumar conformadas a base de estos ya se pueden apilar después de 1 hora estando asi listas para su transporte, mientras las espumas moldeadas a base de los sistema de espumación en frío hasta ahora conocidos (vease por ejemplo el ejemplo 1) antes de su transporte o confección se han de almacenar durante 24 horas o calentar ulteriormente a 120 - 150°C durante 30 - 60 minutos para evitar las deformaciones irreversibles que se presentan bajo presión.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

- 1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados endurecedores en frío, flexibles, conteniendo grupos uretano, caracterizado porque se hacen reaccionar poliéteres que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 400 - 10.000, donde como mínimo un 10 % en peso de los grupos hidroxilo existentes representan grupos hidroxilo primarios, con una mezcla de difenilmeta-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros, que contiene un 60 - 90 % en peso, preferentemente un 65 - 80 % en peso de 4,4'-difenilmetan-diisocianato y un 3 - 30 % en peso, preferentemente un 10 - 30 % en peso de 2,4'-difenilmetan-diisocianato, en presencia de agentes de propulsión y, en caso dado, en presencia de catalizadores y ulteriores agentes auxiliares de la espumación.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación, 1 caracterizado porque como mezcla de difenilmetan-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos oligómeros se hace reaccionar una que contiene un 10 - 25 % en peso, preferentemente un 10 - 20 % en peso de 2,4'-difenilmeta-diisocianato.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo ausencia de estabilizadores de espuma del tipo de los poliéterpolisiloxanos.

4.-Procedimiento para la obtención de materiales espumados, endurecedores en frío, flexibles, conteniendo grupos uretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 OCT. 1977

Madrid,

BAYER AG

J. M. GOMEZ AGESO Y POMBO

pt. p. Firmador J. Suarez Diaz

