



ESPAÑA

Concedido el Registro de Patentes
con los datos que figuran en la presente descripción y alegando con
tenido de la Memoria a junta.

467840

NUMERO	(11) ES (10) AI
FECHA DE PRESENTACION	14 MAR. 1978

- 5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 27 11 145.1	(32) FECHA 15 de marzo de 1.977	(33) PAIS Rep. Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C, C08J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA DEGRADACION DE MATERIALES SINTETICOS DE POLIURETANOS.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Gottfried Schneider., Kuno Wagner., Werner Dietrich		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de compuestos polihidroxílicos activados por degradación de residuos de material sintético de poliuretano. Los compuestos polihidroxílicos obtenidos se pueden utilizar de nuevo para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano, por ejemplo, de materiales de poliuretano rígidos.

Con el fuerte crecimiento de la industria productora de poliuretanos ha crecido también el problema de la eliminación y aprovechamiento de los residuos de poliuretano o bien de la mercancía de desecho de poliuretano. Para los copos de espuma blanda de poliuretano ya se ha encontrado un mercado mediante aglutinación del material coposo a cuerpos compuestos, pero de esta manera solamente se puede utilizar una cantidad limitada de materiales de espuma blanda. Para los residuos de materiales espumados de poliuretano semiduros y rígidos, así como para los granulados de elastómeros, no existe por el contrario ninguna posibilidad de aplicación similar. Por esta razón grandes cantidades de residuos de poliuretano y mercancía defectuosa de poliuretano de la producción de las espumas duras y blandas, así como de la producción de elastómeros, se ha de almacenar en depósitos o destruir en instalaciones de incinerización de desechos. Debido al reducido peso específico y ligado a ello el gran volumen de la mercancía residual o bien de desecho se presentan considerables problemas ecológicos, técnicos y económicos.

Existe por lo tanto, por las razones ecológicas y económicas, un considerable interés en recuperar las cantidades cada vez mayores de residuos de poliuretano para volver a ser aprovechados en forma económica.

Por las publicaciones alemanas DOS 2.362.919, 2.362.920 y 2.362.921 se han dado a conocer procedimientos según los cuales residuos de material espumado de poliuretano se hidroliza a altas temperaturas con vapor de agua. Estos procedimientos exigen, sin embargo, altas temperaturas y presiones (por ejemplo 240°C y 40 atmósferas) por lo que la degradación de los residuos de poliuretano de esta manera solo se pueden lograr con un elevado gasto en aparatos, así como bajo altos costos. Los productos de reacción se obtienen además en mezcla con agua, por lo que antes de su re-utilización se han de separar mediante procedimientos especiales.

Asímismo es conocido (publicación alemana DOS 2.238.109) el degradar los residuos de material espumado de poliuretano mediante calentamiento a 175 hasta 250°C en compuestos dihidróxi de alto punto de ebullición, preferentemente dietilenglicol y, ventajosamente, en presencia de aproximadamente un 10% de una dietanolamina a polioles que se pueden volver a espumar. Mediante reuretización se obtienen de esta manera polioles de cadena corta que se pueden utilizar ventajosamente para la obtención de espumas duras de poliuretano. Según las enseñanzas de la publicación DOS citada se emplea el procedimiento preferentemente solo para la degradación de materiales espumados duros de poliuretano. Lo desventajoso en este procedimiento es, sin embargo, ante todo, que la degradación transcurre tan lentamente que la adición de los residuos de material espumado exige varias horas y una vez terminada la adición de material espumado se ha de seguir agitando además durante largo tiempo. El procedimiento consume por lo tanto mucha energía y es difícil de transferir a instalaciones de trabajo continuo.

Según una proposición propia anterior (publicación alemana DOS 2.542.022) se disuelven los residuos de poliuretano en fusiones de lactama o de asociados entre lactamas y formadores de productos de adición conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff a temperatura más elevada disociándose aquí las formas de enlace de poliuretano prolongadoras y ramificadoras de cadena. Según este procedimiento se obtienen, en tiempos de reacción muy cortos, compuestos polihidroxílicos activados que pueden servir de nuevo como componentes de partida para materiales sintéticos de poliuretano, por ejemplo, materiales espumados de poliuretano blandos o duros, o elastómeros de poliuretano. Empleando tales compuestos polihidroxílicos activados como único componente polioliol en la preparación de materiales espumados de poliuretano duros se obtienen sin embargo unos materiales espumados muy frágiles, grumosos, cualitativamente de baja calidad, que para muchos terrenos de aplicación no satisfacen las exigencias del mercado.

Para mejorar las propiedades de los materiales sintéticos de poliuretano obtenidos de los compuestos polihidroxílicos activados, arriba descrito, se recomienda por lo tanto mezclar estos compuestos polihidroxílicos con otros compuestos polihidroxílicos de bajo o de alto peso molecular, por ejemplo, con poliéteres y/o poliésteres. Como los compuestos polihidroxílicos activados obtenidos según las enseñanzas de la publicación alemana arriba citada, especialmente aquellos que se obtienen de materiales espumados duros de poliuretano, representan unas masas altamente viscosas, una mezcla de estas no resulta realizable sin ciertas dificultades técnicas. Muchos compuestos polihidroxílicos comerciales, tal y como son usua-

les, por ejemplo, como componentes de partida en la obtención de materiales espumados duros de poliuretano cualitativamente de alta calidad, no se pueden mezclar en absoluto en forma homogénea con los compuestos de polihidroxiilo activados. Las mezclas de polioliol no homogéneas son sin embargo ampliamente inutilizables para una elaboración en las máquinas de espumación hoy día usuales y para lograr materiales espumados duros de poliuretano cualitativamente de alta calidad.

Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que se pueden degradar poliuretanos (tanto de naturaleza celular como también no celular) a temperatura más elevada en mezclas de (1) asociados entre lactamas y agua o bien otros formadores de producto de adición de bajo peso molecular, conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitino-ff, cuya obtención está descrita en las publicaciones alemanas DOS 2.062.288, 2.062.289, 2.117.576 y 2.129.198 y (2) asociados entre lactamas y uno o varios compuestos polihidroxiílicos de alto peso molecular, por ejemplo, poliésteres conteniendo grupos hidroxilo y/o poliésteres, en forma extraordinariamente rápida a compuestos polihidroxiílicos, donde no solo se disocian todas las clases de enlaces ramificadores de cadena sino también los enlaces prolongadores de cadena (grupos uretano y grupos úrea), tal y como se desprende de los índices OH relativamente altos, de las viscosidades bajas y del contenido en nitrógeno básico en los productos del procedimiento. Como simultáneamente también se disocian los grupos isocianurato y carbodiimida se pueden transformar también las espumas duras de poliuretano, que contienen estos grupos, muy fácilmente en compuestos NCO-reactivos. Asimismo se pueden degradar materiales sintéticos orgánico-inorgánicos tal y como se describen en la publicación

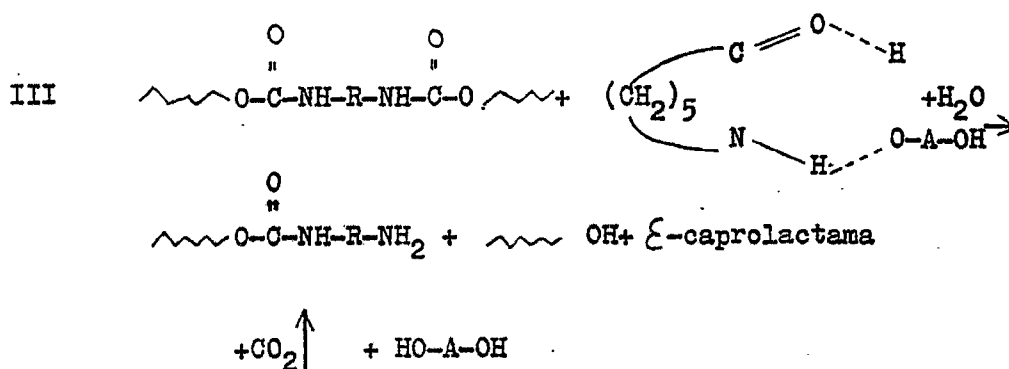
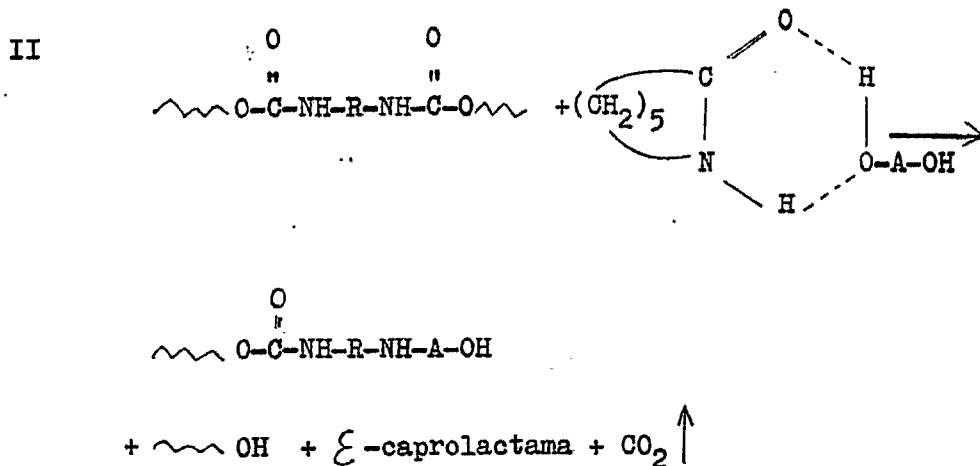
alemana DOS 2.325.090. Con excepción de la reacción de degradación con productos de adición de lactama y agua, en la que convenientemente se emplea una presión más elevada, aquí no es necesario realizar las reacciones de degradación a presión más elevada.

Sorprendentemente se ha descubierto, además, que de esta manera se pueden obtener mezclas de polioliol totalmente homogéneas, estables al almacenamiento. Esto se logra también con polioles que son incompatibles con los compuestos polihi-droxílicos activados obtenidos. Según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 2.542.022, tal y como se desprende del ejemplo comparativo que se menciona más abajo.

Los productos del procedimiento son líquidos viscosos. que sin ulterior adición de polioliol se pueden emplear con di- y/o poliisocianatos para la obtención de nuevos materiales espumados blandos, semiduros y rígidos con excelentes propiedades técnicas de espumación y mecánicas. Asimismo se pueden emplear éstos como componente polioliol en la obtención de elastómeros de poliuretano flexibles.

Según la selección de los polioles agregados en forma del asociado de lactama se pueden variar aquí en sentido deseado las propiedades de los materiales sintéticos de poliuretano resultantes.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la degradación de residuos de poliuretano o bien mercancía defectuosa de poliuretano, celular y no celular, a productos de partida que se pueden volver a utilizar para el procedimiento de poliadición de isocianato, haciendose reaccionar el poliuretano a 150 hasta 250°C, preferentemente 165 hasta 220°C, en caso dado bajo presión más elevada, con



En el esquema de fórmulas de arriba R significa 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.

Los datos analíticos demuestran que las mezclas de polioliol obtenidas como productos de degradación según la presente invención contienen por lo general como mínimo un 0,5 hasta 1% en peso de grupos amino primarios (en el caso de la degradación de poliúreas correspondientemente más). Como la lactama y también los catalizadores, que se han empleado para la obtención de los materiales sintéticos de poliuretano degradados, se quedan en el producto de isociación, los compuestos polihidroxílicos obtenidos según la presente invención están

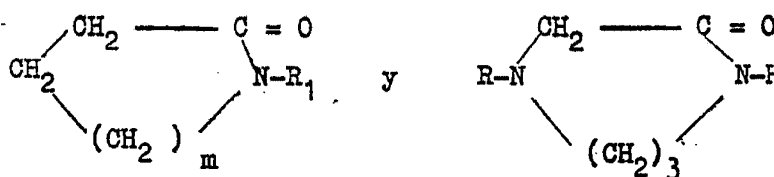
tan fuertemente activados con respecto a los isocianatos que, al volverlos a emplear para la obtención de espumas blandas o rígidas, en caso dado, se puede prescindir de la adición de los catalizadores usuales. Tales catalizadores son por lo general unos productos químicos finos muy costosos; el empleo de los productos de degradación obtenidos según la presente invención como componentes polioli para la obtención de materiales espumados de poliuretano es por lo tanto también por esta razón muy económico.

La lactama aún existente en las mezclas de polioli obtenidas según la presente invención aumenta también la reactividad de el agua en caso dado agregada con respecto a los isocianatos, lográndose así una aceleración esencial de la reacción de propulsión en la espumación.

Llevando la reacción en forma adecuada, tal como temperaturas más elevadas (la mezcla de reacción se mantiene durante unos 5 minutos hasta 1 hora a unos 200 hasta 250°C, preferentemente unos 210 hasta 220°C) y/o el empleo simultáneo de catalizadores básicos, en sí conocidos, se puede polimerizar una parte de la lactama empleada durante y/o después de reacción de degradación de la presente invención, a poliamidas que están repartidas finamente dispersas en las mezclas de polioli que se forman según la presente invención. Tales dispersiones de poliamida se pueden emplear para la obtención de materiales espumados de mayor elasticidad ó, en forma especialmente favorable, para elastómeros de poliuretano de alta flexibilidad. Si se degradan materiales sintéticos orgánico-inorgánicos, tal y como se describen en la publicación alemana DOS 2.525.090, se obtienen dispersiones finamente particuladas de ácido silícico en los compuestos NCO-reactivos que

así mismo se pueden emplear para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

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



donde m representa un número entero entre 0 y 9, R significa un resto piridino alifático, aralifático, o en caso dado sustituido por restos de alquilo inferior, conteniendo preferentemente 1 a 10 átomos de carbono y R₁ significa hidrógeno o un grupo metilo, preferentemente hidrógeno. Aquí entran especialmente en consideración las lactamas de ácidos (α)-aminocarboxílicos, tales como el ácido 3-aminopropiónico, ácido aminobutírico, ácido 5-aminovalérico, ácido 6-aminocaprílico, ácido 10-aminocaprínico, azalactamas N-sustituidas, tales como 1-N-metilhexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-butil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-α-piridil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), etc. Lactamas preferentes son butirolactama, valerolactama, 1-N-metilhexahidro-1,4-diazepinona-(3) y, especialmente ε-ca prolactama.

La obtención de los asociados de lactama a emplear según la presente invención se efectúa, como descrito en la publicación alemana 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 hasta 100°C, preferentemente 30 hasta 70°C. Preferentemente se emplea aquí por mol de la (aza) lactama 1 hasta 20

equivalentes del formador de producto de adición (b) y (c), con especial preferencia 3 a 12 equivalentes.

Las mezclas que se encuentran en equilibrio de asociación de lactamas y agua y/o formadores de producto de adición de bajo peso molecular son líquidos de baja viscosidad que se pueden mezclar muy fácilmente con los poliésteres y/o poliésteres que contienen grupos hidroxilo, de alto peso molecular, usuales en el mercado, a los reactantes de degradación a emplear según la presente invención. Pero, según se ha mencionado más arriba, también es posible mezclar todos los componentes simultáneamente a temperaturas de 0 hasta 100°C, preferentemente 30 hasta 70°C. Los reactantes de degradación a emplear según la presente invención representan líquidos cuya viscosidad, en comparación con las correspondientes mezclas (que no contienen lactama) de los formadores de productos de adición de bajo y de alto peso molecular está sorprendentemente más reducida. En las reacciones de degradación se reticulan por lo tanto bien los residuos de poliuretano agregados, lo que permite una degradación más acelerada y también más altamente ramificada y más basta que las partículas de poliuretano.

Formadores de productos de adición de bajo peso molecular, adecuados según la presente invención son, además del agua, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerwitinoff y que presentan un peso molecular de 62 hasta 200, preferentemente 62 hasta 150, 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 2.238.667, (ejemplo 1). Componentes activos según Zerwitinoff, de bajo peso molecular, preferente según la presente invención son etilenglicol, dietilenglicol, tiodiglicol, los propandioles

isómeros, di- y tripropilengliol, glicerina, trimetilolpropano, hexandiol-1,6 y los isómeros del hexandiol, hexahidroquinona, 1,4-bishidroximetilciclohexano, metilenglicol, así como los bisacetales del formaldehído de los compuestos polihidroxílicos anteriormente mencionados. Tienen especial preferencia el etilenglicol, propilenglicol-(1,2), dietilen- y dipropilenglicol así como las mezclas de estos compuestos. Del grupo de los dialcoholes que contienen grupos amino tienen preferencia la dietanolamina, N-metil-dietanolamina y trietanolamina. El agua se puede emplear asimismo como componente activo según Zerwitinoff. Aquí es, sin embargo, por lo general necesario realizar la reacción de degradación bajo presión más elevada.

Formadores de productos de adición de alto peso molecular adecuados para el procedimiento de la presente invención son los compuestos polihidroxílicos con un peso molecular entre 300 y 6000, preferentemente entre 400 y 4000, con especial preferencia entre 400 y 3000, por ejemplo, los poliésteres conteniendo como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo, poliésteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y poliuretanos celulares. Según la presente invención tienen preferencia los poliéterpolioles.

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, preferentemente divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxí-

licos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos, de alcoholes inferiores o de sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos deben ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/ heterocíclica, y, en caso dado, éster sustituidos por ejemplo, por átomos de halógeno y/o insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos diméros y trimeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol, Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrito, quinita, manita y sorbita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácido hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicarpróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presen-

5 te invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de prepóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epíclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , ó por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, amoniaco o aminas, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, etanolamina o etilendiamina, Según 10 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 15 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 y acrilonitrilo en presencia de poliéteres 20 (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol 25 consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata aquí, en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster politioéter.

30 Como poliacetales entran en consideración, por

ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxeetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se puede obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol -(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con diarilcarbonatos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

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.

También se pueden utilizar los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úreas, así como los polioles naturales en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos o féculas. También se pueden emplear según la presente invención los productos de adición de óxidos alquilénicos a resinas de fenol-formaldehido o también a resinas de úrea-formaldehido.

Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención se describen, por ejemplo, en High Polymers, Volúmen XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1-64, páginas 5-6 y 198-199, así como en Kunststoff-

Handuch, tomo VII, Vieweh-Höchtlen, CarlHanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45-71.

5 Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados con como mínimo dos átomos de hidrógeno activos, con un peso molecular de 300 hasta 6000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

Según la presente invención se pueden emplear también compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos productos de poliadición o bien de policondensación de 10 alto peso molecular en forma finamente dispersada o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) o bien las reacciones de policondensación (por ejemplo, entre for 15 maldehído y fenoles y/o aminas) se dejan desarrollar directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos hidroxilo. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como en las publicaciones alemanas DOS 2.324.134, 2.423.984, 20 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. Pero también es posible mezclar, según la patente US 3.869.413 o bien la publicación alemana DOS 2.550.860, una dispersión de polímero acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y retirar a continuación el agua de la mezcla.

25 Por lo general se emplean en el procedimiento de la presente invención por diez partes de poliuretano unas 35 hasta 1000, preferentemente 100 hasta 400 partes de la mezcla de asociado de lactama. La cantidad de lactama asciende aquí aproximadamente a 4 hasta 50, preferentemente a 10 hasta 40, 30 con especial preferencia a 15 hasta 30 partes, referido a 100

partes del material de poliuretano.

Las mezclas de lactama y formador de producto de adición que se encuentran en equilibrio de asociación, a emplear según la presente invención, son también excelentes disolventes para muchas sales metálicas, óxidos o hidróxidos de metal, aminas y/o compuestos de estaño orgánicos. Por esta razón es posible, pero no necesario, emplear simultáneamente catalizadores para la aceleración del procedimiento de la presente invención. Como más arriba se ha mencionado produce la presencia de catalizadores fuertemente básicos durante la reacción de degradación del poliuretano una polimerización parcial de la lactama empleada.

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

Del grupo de las aminas terciarias se pueden utilizar de por sí todos los catalizadores para las reacciones de isocianato, ya que catalizan asimismo en la reacción de degradación según la presente invención. Como aminas terciarias son de mencionar preferentemente: trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(2-(N,N-dimetilamino)-etil)-éter, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-die-

til-aminoetil)-adipat, N,N-dietilbencilamina, pentametildieti
lentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-
1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dime-
tilimidazol, 2-metilimidazol, así como las silaaminas con enla-
ces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo,
5 en la patente alemana 1.229.290; como ejemplos sean menciona-
das la 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilaminometil-
tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores también son bien adecuadas
10 las aminas terciarias con átomos de hidrógeno activos, por
ejemplo, trietanolamina, N-etildietanolamina, dimetiletanola-
mina, así como sus productos de reacción con óxido propilénico
y/o óxido etilénico.

Las aminas terciarias como mínimo con dos átomos
15 de hidrógeno activo se pueden emplear, como ya se ha mencio-
nado, también como componente activo según Zerewitinoff de
los compuestos de adición de lactama. En este caso trans-
curre la disociación también en los materiales espumados du-
ros y en las espumas de poliisocianurato con rapidez ex-
traordinaria.
20

En lugar de las aminas se pueden emplear como
catalizadores también otras bases hidrogenosas, tales como
los hidróxidos de tetraalquilamonium, o también hexahidrotria-
zinas.

Las reacciones de la presente invención se cata-
lizan especialmente también mediante compuestos orgánicos
de estaño, por ejemplo, mediante estanoacilatos, tales como
octoato de estaño-II, etilhexoato de estaño-II, valeriato
de estaño-II, acetato de estaño-II y laurato de estaño-II ó
25 sales dialquílicas del estaño de ácidos carboxílicos, tales
30

como por ejemplo acetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico.

5 Otros catalizadores adecuados son cloruro de zinc, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de estaño-II, y ioduro de litio. Todos los catalizadores se pueden emplear en cantidades de aproximadamente un 0,0005 hasta 10% en peso, preferentemente 0,01 hasta 4% en peso (referido al poliuretano).

10 En la realización del procedimiento de la presente invención se recortan, rasgan o molturan los residuos de poliuretano o bien la mercancía de desecho de poliuretano, para aumentar las superficies de las partículas y de esta manera acelerar la reacción de degradación. Estas partículas se introducen entonces en la mezcla de lactama-asociado previamente calentada a la temperatura de reacción indicada, convenientemente de manera que se agregen nuevas partículas cuando las otras ya se hallan disueltas en el asociado de lactama. Con pequeñas tandas y al principio de la reacción se pueden introducir las partículas de poliuretano también en la mezcla de asociado de lactama frío o bien moderadamente calentado y calentar juntos a la temperatura de reacción. A las temperaturas indicadas están las reacciones de degradación terminadas también sin el empleo simultáneo de catalizadores, frecuentemente ya después de segundos, en casos menos favorables después de minutos.

20 A una temperatura de 180 hasta 200°C se disuelven los copos de espuma blanda, por ejemplo, en la mayoría de los casos en unos 5 segundos en las mezclas de asociado de lactama bajo espumación y liberación del dióxido de carbono. Para la

30

5 disolución de materiales espumados duros de poliuretano altamente reticulados, así como de materiales espumados de poliuretano, que también contienen grupos isocianurato y carbodiimida se necesitan asimismo solo pocos segundos, en los casos más desfavorables de 1 a 2 minutos.

10 Como se desprende de esquema de las reacciones de degradación arriba señalado transcurren algunas etapas de la reacción bajo liberación de dióxido de carbono. La degradación de los residuos de material sintético de poliuretano transcurre por lo tanto en la mayoría de los casos bajo fuerte espumación. Por esto puede en algunos casos individuales ser conveniente agregar los residuos de material sintético de poliuretano en forma continua o repartidos a través de un periodo de tiempo más largo, si bien la reacción de degradación
15 misma transcurre mucho más rápidamente.

20 Como demuestran las mediciones espectroscópicas infrarroja y viscosimétricas, así como la determinación de la cantidad de gas liberada, se disocian también después de la disolución total de los residuos de poliuretano en la mezcla de asociados de lactama aún ulteriores enlaces de poliuretano. Para reducir la viscosidad de los productos de degradación obtenido según la presente invención se pueden seguir agitando éstos a 200 hasta 220°C hasta que ya no se presente ninguna
25 disminución más de la viscosidad o bien hasta que ya no se libere ningún dióxido de carbono más. Por lo general esto es el caso después de unas 1 a 3 horas de haber terminado la adición de los residuos de poliuretano.

30 La cantidad de poliuretano introducido se puede variar, como ya se ha mencionado más arriba, dentro de amplios límites. Así se pueden introducir, por ejemplo, hasta tres par-

tes en peso de material sintético de poliuretano en una parte en peso de mezcla de asociado de lactama. Con cantidades mayores de poliuretano en la mezcla de reacción aumenta sin embargo la viscosidad por lo que se reduce la humectación de las partículas de poliuretano y la reacción transcurre algo más lenta con respecto a los valores arriba indicados. Este efecto se aprecia sin embargo solo cuando se ha introducido una cantidad relativamente grande de poliuretano y se puede compensar sin más mediante dispositivos de agitación y amasamientos adecuados.

Preferentemente se mezcla en total unas 0,25 hasta 1 partes en peso de poliuretano con una parte en peso de mezcla de asociado de lactama. La viscosidad de los productos del procedimiento se encuentra entonces en forma correspondiente entre unos 2000 y 50.000 cP a 20°C y se determina ampliamente por la viscosidad del poliol de alto peso molecular empleado y los componentes de sintetización del material sintético de poliuretano degradado.

La proporción entre los formadores de producto de adición de bajo peso molecular que se encuentran en equilibrio de asociación con el poliol de alto peso molecular se puede variar asimismo entre amplios límites. Para la obtención de materiales espumados duros de poliuretano cualitativamente de alta calidad asciende sin embargo preferentemente a 1 hasta 10.

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

embargo poco adecuado.

5 El procedimiento de la presente invención permite elaborar los residuos o la mercancía de desecho de material sintético de poliuretano sin presión alguna, con aparatos de
10 agitación sencillos, a compuestos NCO-reactivos. Debido a la sencillez del procedimiento se le da así al fabricante o elaborador de materiales de poliuretano la posibilidad de transformar los residuos directamente en productos que se pueden volver a emplear, con lo que se reducen los costes de almacenamiento, transporte y eliminación. Además, se logra una considerable
15 disminución de la contaminación del medio ambiente por los residuos de material sintético de poliuretano dispuestos en depósitos.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que, debido a la reacción de degradación de desarrollo rápido se puede realizar en forma
20 continua. Según una variante preferente del procedimiento de la presente invención se introducen residuos de poliuretano y productos de adición de lactama simultáneamente o por lugares distintos en una máquina de tornillo sinfín que convenientemente está dotada en la dirección de flujo delante del lugar de alimentación de un dispositivo de desgasificación para retirar el aire introducido con el poliuretano. Esto tiene la
25 ventaja de que durante la reacción de degradación según la presente invención no se pueden producir reacciones secundarias provocadas por el oxígeno del aire. Especialmente cuando se ha de trabajar bajo presión (por ejemplo empleándose productos de adición de lactama-agua) se emplean ventajosamente dispositivos mecánicos tal y como se describen en la publicación
30 DOS 2.442.387. Mediante un simple ensayo previo se puede

ajustar en cada caso en esta variante preferente del procedimiento de la presente invención el tiempo de residencia de la mezcla de reacción y la forma de llevar la temperatura en la extrusora entre sí para que quede garantizado una degradación completa 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 indique otra cosa las indicaciones numerales se entenderán como partes en peso o bien por tiempos en peso.

EJEMPLO 1.-

a) Preparación del producto de partida.-

Los residuos de material espumado de poliuretano empleados en el presente ejemplo provienen de un material espumado duro de poliuretano de células cerradas que se había obtenido de la manera siguiente:

90 partes en peso de un poliéster sintetizado de un óxido propilénico con una mezcla de sacarosa, 1,2-propilenglicol y agua como iniciador, con un índice OH de 450,

10 partes en peso de un inhibidor la inflamación conteniendo grupos hidroxilo a base de fosfito dietílico, formaldehído y dietanolamina según la patente alemana 1.143.022,

1 parte en peso de agua,

1 parte en peso de un copolímero de bloque de poliétersiloxano usual en el mercado según la publicación alemana DAS 1.905.101 y DAS 2.029.293 (estabilizador OS 710 de Bayer AG),

1 parte en peso de trietanolamina y

20 partes en peso de monofluortriclorometano, se mezclan intensamente, con 145 partes en peso de un difenil-

metandiisocianato técnico con un contenido en disocianato de un 31% y se mezcla bien con un agitador de altas revoluciones. Después de un tiempo de iniciación de unos 10 hasta 20 segundos se forma una espuma de poliuretano dura, amarilla hasta marróncea, de células cerradas y un peso específico en bruto de 38 kg/m³.

Después de un tiempo de endurecimiento de dos semanas se moltura éste material espumado duro de poliuretano a pequeñas partículas (granulometría aproximadamente 0,5 hasta 1 mm).

b) Procedimiento según la presente invención

126 partes en peso de ϵ -caprolactama,
299 partes en peso de 1,2-propilenglicol
566 partes en peso de un poliéter constituido de óxido propilénico, con una mezcla de sacarosa, 1,2-propilenglicol y agua como iniciador, con una funcionalidad hidroxilo de 3 y un índice hidroxilo de 380 y
9 partes en peso de acetato potásico
se calientan bajo buena agitación a 50 hasta 60°C y a esta temperatura se agitan durante 15 minutos. Se gorma un líquido claro, homogéneo. La mezcla de asociado así obtenida se calienta a una temperatura de 195 hasta 200°C. Después se introducen en el transcurso de unos 30 minutos, bajo agitación, en porciones, 500 g de la espuma dura de poliuretano arriba descrita de manera que la temperatura no baje a menos de 190°C.
El material espumado de poliuretano introducido se disuelve espontáneamente bajo espumación y liberación de dióxido de carbono. Terminada la adición de las partículas de material espumado se sigue agitando aún durante unas tres horas. Se obtiene un líquido homogéneo, claro, con una viscosidad de

3175 cP a 20°C y un índice OH de 516.

5 La duración de la adición depende de la disponibilidad existente para la dosificación y, con un dispositivo adecuado se puede abreviar considerablemente ya que la disolución de las partículas de material espumado se realiza espontáneamente y en un tiempo muy breve.

Tampoco es necesario mantener el tiempo de agitación ulterior indicado, pero con tiempos de agitación más cortos se presenta una elevación de la viscosidad.

10 Si en lugar del tiempo de agitación ulterior indicado se sigue agitando durante 15 minutos a 200°C se obtiene así mismo un líquido homogéneo, claro, cuya viscosidad asciende a 200C sin embargo a 15800 cP.

c) Obtención de un material espumado de poliuretano.

15 50 partes en peso del producto de degradación obtenido se mezclan con

10 partes en peso de tricloroetilfosfato,

1,5 partes en peso del copolímero de siloxano/oxialquileno, según el ejemplo 1a,

20 2,0 partes en peso de una solución a 25% de acetato potásico en dietilenglicol y

25 25 partes en peso de trifluormetano y todo ello se mezcla bien.

Esta mezcla se mezcla intensamente durante 10 segundos con 10 partes en peso de un difenilmetandiisocianato industrial con un contenido en isocianato de un 31% con ayuda de un agitador de altas revoluciones. Después de un periodo de iniciación de 15 a 20 segundos se forma una espuma dura de poliuretano amarilla que es de células cerradas, tiene un peso específico en bruto de 27 kg/m³ y también a -30°C se mantie-

30

ne estable en sus dimensiones.

EJEMPLO 2.-

5 1000 partes en peso de una mezcla de asociado de
126 partes en peso de ξ -caprolactama,
299 partes en peso de 1,2-propilenglicol y
566 partes en peso de un poliéter sintetizado de
óxido propilénico con una mezcla de sacarosa, 1,2-propilengli-
col y agua como iniciador, con una funcionalidad hidroxilo de
380 se calientan, como descrito en el ejemplo 1, con 9 partes
10 en peso de acetato potásico y en porciones se mezcla con 1000
partes en peso de material espumado de poliuretano duro del
ejemplo 1a. Después se sigue agitando aún durante tres horas
a 210 hasta 220°C. Se obtiene un líquido homogéneo, viscoso,
con una viscosidad de $\eta_{20^\circ\text{C}} = 47800$ cP y un índice OH de
15 461.

Con este compuesto polihidrofilico se prepara en la
forma indicada en el ejemplo 1c un material espumado duro de
poliuretano con la excepción de que, en lugar de las 50 partes
en peso del producto de disociación obtenido según el ejemplo
20 1b, allí empleado, se utilizan 50 partes en peso del producto
de degradación de arriba.

Se obtiene asimismo una espuma dura de poliuretano
amarilla hasta marrónácea con un peso específico en bruto de
28 kg/m³.

25 Ejemplo comparativo.-

El ejemplo evidencia los resultados peores que se
obtienen si la espuma dura de poliuretano se degrada primera-
mente según la publicación DOS 2.542.022 con una mezcla que se
encuentra en equilibrio del asociado de ξ -caprolactama y
30 un polioliol de bajo peso molecular y solo entonces se mezcla

con un poliéter tal y como se empleó en los ejemplos anteriores.

Primeramente se preparan de

148 partes en peso de ξ -caprolactama,

352 partes en peso de (1,2)-propilenglicol y

10 partes en peso de acetato potásico

una mezcla que se calienta a 200°C. En la mezcla se introducen a esta temperatura 1165 partes en peso de residuos de material espumado duro de poliuretano conforme al ejemplo 1a en el transcurso de 5 y media horas. Terminada la adición se sigue agitando aún durante dos horas a 220°C.

Se obtiene una masa viscosas, tenaz con la viscosidad $\eta_{20^\circ\text{C}} = 600.000 \text{ cP}$, en la que durante ocho horas se introducen y agitan 665 g del poliéter del ejemplo 1a y 2 con un índice hidroxilo de 380 y una funcionalidad hidroxilo de 3.

Se obtiene un líquido viscoso con una viscosidad $\eta_{20^\circ\text{C}} = 65047 \text{ cP}$ y un índice OH de 469.

De esta mezcla de polirol se puede obtener conforme a las indicaciones de los ejemplos anteriores en ensayo manual una espuma dura de poliuretano, una espumación mecánica con ayuda de la tecnología perteneciente al estado de la técnica no es sin embargo posible sin problemas debido a la alta viscosidad.

EJEMPLO 3.-

426 g de residuos de material espumado según el ejemplo 1a se introducen en forma análoga al ejemplo 1b en 1000g de una mezcla de asociado que se preparó según el ejemplo 1b con la excepción de que el poliéter de alto peso molecular allí empleado se sustituyó por la misma cantidad de un poliéter sintetizado a base de óxido propilénico con una mezcla de

sacarosa, trimetilolpropano y agua como iniciador, con la funcionalidad hidroxilo 5,8 y el índice OH 380.

Se obtiene un líquido homogéneo con una viscosidad $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 11708$ cP y un índice OH de 517 (índice de acidez 2,3) que asimismo es adecuado para la preparación de materiales espumados duros de poliuretano de alta calidad.

EJEMPLO 4.-

426g de residuos de material espumado según el ejemplo 1a se introducen análogo al ejemplo 1b de 1000 g de una mezcla de asociado que se preparó conforme al ejemplo 1b con la excepción de que el poliéter de alto peso molecular allí empleado se sustituyó por la misma cantidad de un poliéter básico iniciado con etilendiamina, del índice OH 490.

Se obtiene una mezcla de poliol homogénea, líquida, que debido a su alta proporción en aminas terciarias está especialmente activada con respecto a los isocianatos, tiene una viscosidad de $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 7141$ cP y un índice OH de 597. El líquido es muy bien adecuado tanto como componente poliol único como también en mezcla con otros polioles (para mejorar su reactividad) para la obtención de materiales espumados de poliuretano duros.

EJEMPLO 5.-

De 111 partes en peso de 2-pirrolidona (γ -butirolactama), 352 partes en peso de 1,2-propilenglicol, 665 partes en peso de poliéter del ejemplo 1b y 10 partes en peso de acetato potásico se prepara, como descrito en el ejemplo 1b, una mezcla de asociado en la que se degradan 488 partes en peso de espuma dura de poliuretano.

Después de seguir agitando durante 2 horas (una vez terminada la adición del material espumado) se obtiene un lí-

quido homogéneo con una viscosidad $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 2301$ cP y un índice OH de 514 que asimismo es muy bien adecuado para la obtención de materiales espumados de poliuretano duros.

EJEMPLO 6.-

5 De 130 partes en peso de 1-metil-2-pirrolidona, 352 partes en peso de 1,2-propilenglicol, 665 partes en peso del poliéterpoliol del ejemplo 1b y 10 partes en peso de acetato potásico se prepara como descrito en el ejemplo 1b una mezcla de asociado en la que se degradan 488 partes en peso de espuma dura de poliuretano.

10 Después de un tiempo de agitación ulterior de 2 horas (después de terminar la adición del material espumado) se obtiene un líquido homogéneo con una viscosidad $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 3283$ cP y un índice OH de 509, que asimismo es muy bien adecuado como
15 componente poliol para la obtención de materiales espumados de poliuretano duros.

EJEMPLO 7.-

Este ejemplo muestra que con el procedimiento de la presente invención no solo se pueden degradar las clases de
20 enlace de isocianato prolongadoras de cadena y según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 2.238.667 las cadenas ramificadas lábiles, sino también el grupo isocianurato en sí muy estable y el grupo carbodiimida. El material espumado de poliéster poliuretano duro, empleado en este ejemplo, se
35 preparó de manera que contenga aproximadamente un 5% de grupos isocianurato y un 6% de grupos carbodiimida:

- 25 partes de un poliéster constituido de ácido hetero y etilenglicol, de índice OH 300,
- 12 partes de tricloroetilfosfato,
- 30 1,5 partes del poliétersiloxano del ejemplo 1a,
- 1 partes de glicerina y

1,5 partes de una solución al 25% de acetato potásico en dietilenglicol se mezclan bien con 20 partes de triclorofluorometano.

5 A esta mezcla se agregan 100 partes de un prepolímero de isocianato con un contenido en NCO de un 26%, obtenido de difenilmetandiisocianato industrial, con un contenido en isocianato del 31% y un sucrosa-poliéterpoliol de índice OH 210 y se mezcla bien con un agitador de altas revoluciones. Se forma un material espumado de poliuretano duro, de células cerradas (índice isocianato 200) que contiene aproximadamente
10 un 5% de enlaces isocianurato y posee un peso específico de 35 kg/m³. Después de un tiempo de endurecimiento de 2 semanas se moltura el material espumado en pequeñas partículas.

284 partes de estos residuos de material espumado
15 duro de poliuretano se introduce, como descrito en el ejemplo 1b, a 200°C en una mezcla de asociado de 125 partes de ϵ -caprolactama, 305 partes de 1,2-propilenglicol y 560 partes del poliéterpoliol del ejemplo 1b, así como 17 partes de acetato potásico. Terminada la adición del material espumado se sigue
20 agitando aún durante dos horas elevandose la temperatura lentamente a 210 hasta 220°C.

De esta manera se obtiene un líquido de la viscosidad $\eta_{20^\circ\text{C}} = 1844$ cP con un índice OH de 544.

50 partes en peso del polioliol así obtenido se mezclan
25 análogo al ejemplo 1c con 10 partes en peso de tricloroetilfosfato, 1,5 partes en peso del poliétersiloxano del ejemplo 1a, 2,0 partes en peso de una solución al 25% de acetato potásico en dietilenglicol y 25 partes en peso de triclorofluorometano, y se mezcla bien.

30 Esta mezcla se mezcla intensamente durante 10 minutos

con 10 partes en peso de un difenilmetandiisocianato industrial con un contenido en isocianato de un 31% con ayuda de un agitador de altas revoluciones. Después de un periodo de iniciación de unos 15 segundos se forma una espuma dura de poliuretano amarilla hasta marronácea que tiene las células cerradas y posee un peso específico de 28 kg/m³.

EJEMPLO 8.-

Este ejemplo muestra que según el procedimiento de la presente invención también se pueden degradar residuos de materiales espumados de poliuretano flexibles y los regenerados obtenidos se pueden volver a emplear para la obtención de materiales espumados de poliuretano duros.

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 manera siguiente:

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 del poliéter siloxano del ejemplo 1a,
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 toluidendiisocianato (80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómero) y se mezcla bien con un agitador de altas revoluciones. Después de un tiempo de iniciación de unos 10 segundos comienza la reacción de espumación y se forma una espuma de poliuretano blanca, blanda, elástica, que

tiene los poros abiertos, posee un peso específico de 38 kg/m^3 y teóricamente esta reticulado con un exceso de 0,02 equivalente de NCO (índice 102). Este se calienta durante dos horas a 100°C y después se desmenuza a copos.

5 500 partes en peso de estos copos de material espumado se introducen en el transcurso de 60 min en porciones en un aparato agitador dotado de refrigerador de reflujo y termómetro interior, que previamente se había cargado con 1000 partes en peso de una mezcla de asociado de 126 partes
10 en peso de ϵ -caprolactama, 299 partes en peso de propilenglicol, 566 partes en peso del óxido polipropilénico del ejemplo 1b y 9 partes en peso de acetato potásico y se había calentado a una temperatura de 195 hasta 200°C . Los copos del material espumado se disuelven inmediatamente bajo ligera espumación
15 en el asociado. Terminada la adición se sigue agitando aún durante dos horas a 215°C .

Se obtiene un líquido homogéneo de la viscosidad $\eta_{20^\circ\text{C}} = 2383 \text{ cP}$ con un índice OH de 408 del que conforme al procedimiento indicado en el ejemplo 1c se puede obtener
20 un material espumado duro de poliuretano de calidad excelente con un peso específico en bruto de 28 kg/m^3 .

EJEMPLO 9.-

500 g de residuos de material espumado según el ejemplo 1a se introducen, análogo al ejemplo 1b, en 1168 g de
25 una mezcla de asociado de

(1) 500 g de un poliéter sintetizado de óxido propilénico con una mezcla de sacarosa, 1,2-propilenglicol y agua como iniciador, con una funcionalidad hidroxilo de 3 y un índice hidroxilo de 380,

30 (2) 394 g de un poliéter sintetizado de óxido propi-

lénico con una mezcla de sacarosa, 1,2-propilenglicol y agua como iniciador, con una funcionalidad hidroxilo de 5,3 y un índice hidroxilo de 470.

(3) 116 g de 1,2-propilenglicol,

5 (4) 148 g de ϵ -caprolactama y

(5) 10 g de acetato potásico.

Se obtiene un líquido homogéneo con una viscosidad $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 11140$ cP y un índice OH de 440 (índice de acidez 2,1), que asimismo es adecuado para la obtención de materiales es-

10 pumados duros de poliuretano de alta calidad.

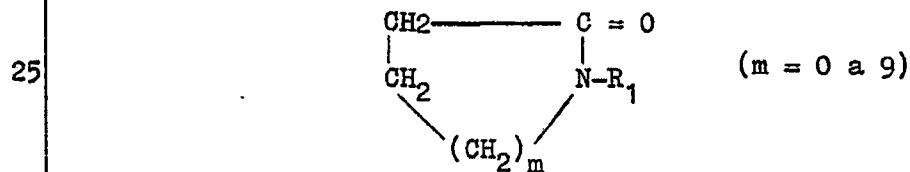
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren

15 su principio fundamental.

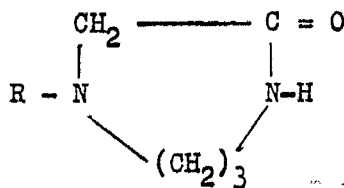
REIVINDICACIONES

5 1.-Procedimiento para la degradación de materiales sintéticos de poliuretanos, celulares y no celulares, a productos de partida que se pueden volver a utilizar para el procedimiento de poliadición de isocianato, donde el poliuretano se hace reaccionar a 150 hasta 250°C, en caso dado bajo presión más elevada, con asociados entre lactamas y formadores de productos de adición conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, caracterizado porque 10 se emplean 35 hasta 1000 partes en peso, referido a 100 partes en peso de poliuretano, de una mezcla de asociado de a) 4 hasta 50 partes en peso de una lactama o azalactama, referido a 100 partes en peso de poliuretano, y una mezcla de 15 b) agua y/o un compuesto que contenga como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff con un peso molecular entre 62 y 200 y c) un compuesto polihidroxílico con un peso molecular entre 300 y 6000 20 siendo la proporción en peso de los componentes (b) y (c) entre 1:10 y 10:1.

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



6



donde R significa hidrógeno o un resto piridina alifático, aralifático, o en caso dado sustituido por restos alquilo inferior, con 1 a 10 átomos de carbono y R₁ significa hidrógeno o un grupo metilo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como compuestos de bajo peso molecular que llevan como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff se emplean etilenglicol, propandiol-(1,2), propandiol-(1,3), dipropilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, dietanolamina, trietanolamina, o N-metil-dietanolamina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque como compuesto polihidroxilo de alto peso molecular se emplean poliéteres conteniendo 2 a 8 grupos hidroxilo con un peso molecular de 400 a 4000.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción de degradación se acelera mediante adición de un 0,0005 hasta 10 % en peso de catalizadores (referido al poliuretano).

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

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, ca-

racterizado porque la degradación de los poliuretanos se efectúa en forma continua en una máquina de tornillo sinfín.

8.- Procedimiento para la degradación de materiales sintéticos de poliuretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. LI. GOMEZ ASEBU Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez 