

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

20 DIC. 1978

10 ES	11 NUMERO	12 AI
21	471479	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	5 julio 1.978	



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
816.636	18 julio 1.977	Estados Unidos.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO DE HIDROLISIS DE ESPUMA DE POLIURETANO.

71 SOLICITANTE (S)
FORD MOTOR COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
The American Road, Dearborn, Michigan - Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Lee R. Mahoney.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR
QUALITY

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

20

25

30

Un método para la hidrólisis de espuma de poliuretano y recuperación de diaminas y poliéteres (o poliésteres) del hidrolizado, realizado casi a la presión atmosférica y a temperaturas superiores a unos 185°C en una zona de reacción que contiene vapor de agua, cuyo método consiste en aumentar la velocidad de producción de diamina mediante la inclusión de una cantidad minoritaria pero efectiva de amoniaco en la zona de reacción. Las diaminas volatilizadas separadas de la espuma son preferiblemente retiradas de la zona de radiación, por ejemplo en una corriente de la parte superior, mientras que los poliéteres (o poliésteres) separados de la espuma se recuperan como residuo líquido de la zona de reacción.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El aumento del uso industrial de la espuma de poliuretano continúa planteando un creciente problema de desecho.

Las plantas industriales dedicadas a la manufactura de artículos como asientos que emplean espuma como elemento de almohadillado, generan una cantidad muy grande desperdicios de espuma de poliuretano "nueva". En estas operaciones hasta alrededor del 30 % del material de partida puede terminar como desperdicio. Existe un mercado limitado para una parte de este desperdicio nuevo.

Una cantidad muy grande y creciente de desperdicios de espuma de poliuretano "usada" es el producto de las trituradoras de automóviles cuya función fundamental es la recuperación de metales de los automóviles desguazados para su reciclado. El presente método de desecho de los desperdicios no metálicos de dichas trituradoras consiste en terraplenes

1 sanitarios. Aparte de la pérdida completa del valor de esta
espuma en este método de desecho, el creciente volumen de
estos desperdicios y el coste y la disponibilidad de terra-
5 plenes cercanos creará pronto un importante problema de
desecho.

Otra fuente de residuos de espumas de poliuretano se
encuentra en los desechos de fábrica de artículos con una
base de metal que soportan una espuma de poliuretano forma-
da in situ. El arrancado de esta espuma para permitir la
10 reutilización de la base de soporte con frecuencia ha resul-
tado antieconómico con la consiguiente pérdida del valor de
la base de soporte además de crear un problema de desecho de
la base y de la espuma.

15 La patente estadounidense 3.225.094 concedida a Wolf en
1965 se refiere a procedimientos de hidrólisis. También pue-
den ser de interés las patentes estadounidenses 3.404.103 y
3.441.616.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20 La velocidad global a la que se producen las diaminas
en la hidrólisis de poliuretanos a temperaturas superiores
a unos 185°C y presiones del orden de 0,5 a 1,5 atmósferas
aumenta mediante la inclusión de cantidades efectivas de
amoniaco en la zona de reacción. Preferiblemente, la tempe-
25 ratura en la zona de reacción está comprendida entre unos
220 y unos 275°C, aunque pueden emplearse temperaturas más
altas, v.g. 300°C. Además, se prefieren unas presiones tota-
les de hasta unas 2 atmósferas en la zona de reacción, por
ejemplo de 0,25 a 1,25 atmósferas.

30 La concentración de vapor de agua y amoniaco en la zo-
na de reacción se mantiene ventajosamente de manera que su

1

presión parcial combinada esté comprendida entre 380 y 1140 mm Hg. La densidad de prácticamente todas estas espumas está comprendida aproximadamente entre 2 y 64 libras/pie³

5

(0,032 y 1,025 g/cc). Es necesaria alrededor de 1 parte de agua por 100 partes de espuma para completar la hidrólisis. Así, finalmente se requieren alrededor de 0,2 a 6,4 kg de agua para la hidrólisis completa de 1 kg de poliuretano, si no hay presente amoníaco. En los aspectos más preferidos de esta invención, sorprendentemente solo se requieren cantidades muy pequeñas de amoníaco y la cantidad de agua requerida es prácticamente la misma.

10

Las espumas de poliuretano se preparan típicamente por reacción de un poliéter, v.g. poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno con un diisocianato, v.g. toluen-diisocianato, en presencia de un catalizador amínico, v.g. metilmorfolina o N,N-dietiletanolamina y una pequeña cantidad de agua. Esta mezcla de reacción normalmente incluye pequeñas cantidades de una amina aromática clorada, v.g. 4,4'-diamino-3,5,3',5'-tetraclorodifenilmetano y un agente emulsionante, v.g. una sal de trietanolamina de un alquilobencensulfonato.

15

20

Otras espumas de poliuretano se preparan a partir de diisocianatos y poliésteres, v.g. ésteres de alcoholes polihídricos, por ejemplo 1,4-butanodiol, con ácidos policarboxílicos, v.g. ácido adípico.

25

Si la reacción se lleva a cabo en presencia de una mezcla activante, que incluye agua o un agente equivalente para la hidrólisis del diisocianato, el consiguiente desprendimiento de dióxido de carbono hace que la mezcla sea autoespumante, de manera que el bloque de resina resultante pre-

30

1 senta una estructura espumada o celular. Además de agua, es-
ta mezcla activante contiene generalmente un acelerante tal
como una amina, un agente emulsionante como un aceite sul-
5 fonado y un agente como un aceite parafínico para regular
el tamaño de poro de la espuma de resina.

La producción de espuma de poliuretano está descrita,
por ejemplo, en la obra Polyurethanes, Chemistry and Techno-
logy, por J.H. Saunders y K.C. Frisch, Parte II, Technology,
Interscience Publishers, New York (1967).

10 En el método de esta invención, el efluente gaseoso de
la zona de reacción contiene diaminas separadas de la espu-
ma de poliuretano en la zona de reacción por hidrólisis y
pueden ser retiradas por la parte superior o como corriente
lateral, preferiblemente por la parte superior, enfriadas
15 y recuperadas como solución de diaminas en agua. Después
las diaminas pueden ser recuperadas del agua por destila-
ción. Las diaminas pueden convertirse en diisocianatos por
reacción con fosgeno. Los diisocianatos así producidos pue-
den utilizarse como reactivo en la preparación de espuma
de poliuretano o de otros productos útiles. Debajo del po-
20 liuretano se recoge un producto líquido de la hidrólisis
del mismo que puede ser recuperado por la parte inferior de
la zona de reacción. Cuando el poliuretano sometido a hidró-
lisis ha sido preparado a partir de diisocianatos y poliéter-
25 res, este producto de colas está constituido esencialmente
por poliéteres con grupos reactivos colgantes, v.g. poli(óxi-
do de propileno) con grupos amino, uretano e hidroxilo libres.

30 La cantidad de amoníaco empleada es la efectiva para
aumentar la velocidad global de recuperación de diaminas.
Por velocidad global se entiende aquí y en las reivindica-

1 ciones del apéndice la cantidad de diamina producida por el
tiempo total transcurrido durante la hidrólisis. Sorprenden-
temente, esta cantidad de amoniaco es una cantidad catalíti-
ca que puede ser muy pequeña en muchos casos, por ejemplo
5 inferior a 0,05 moles o menos de amoniaco por mol de vapor
de agua introducido en la zona de reacción, aunque pueden
emplearse eficazmente cantidades mayores, por ejemplo has-
ta alrededor de 0,1 moles o más de amoniaco por cada mol
de vapor de agua. Una proporción preferida es inferior a
10 unos 0,20 moles de amoniaco por cada mol de vapor de agua
y todavía mejor hasta unos 0,05 moles (v.g. 0,005) de amo-
niaco por cada mol de agua introducida en la zona de reac-
ción, especialmente a temperaturas superiores a 220°C. Se
considera conveniente una proporción superior a unos 0,001 mo-
15 les de amoniaco por mol de vapor de agua.

DESCRIPCION DETALLADA DEL DIBUJO Y REALIZACION PREFERIDA

El dibujo es un esquema parcialmente en sección que mues-
tra una disposición de aparato adecuada para poner en prác-
tica el método de esta invención.

20 En el dibujo, la carcasa del reactor 11 contiene una
zona de hidrólisis 13. En la zona de hidrólisis 13 está
situado un reposacabezas 15 (desecho de fábrica) para los
ocupantes de los automóviles que está constituido por un
bastidor metálico 15-1 que está cubierto en parte con un
25 almohadilla de espuma de poliuretano 15-2. La almohadilla
15-2 está adherida tenazmente al bastidor metálico 15-1 y
constituye el material que ha de ser hidrolizado en este
método. El reposacabezas 15 se muestra sobre un elemento de soporte de
tela metálica 17. Inmediatamente debajo del elemento de so-
30 porte 17 se encuentra el tanque colector 19 que está cons-

1

truído y dispuesto para recibir el hidrolizado líquido de la almohadilla de poliuretano 15-2. El tanque colector 19 está en comunicación fluida con el conducto de salida 21 a través del cual puede ser retirado del tanque colector 19 y de la

5

carcasa del reactor 11 el hidrolizado líquido que contiene los poliéteres (o poliésteres). Opcionalmente, el hidrolizado líquido puede retirarse del tanque colector 19 a través de un conducto de corriente lateral, no mostrado. El tanque colector 19 está apoyado en un elemento de soporte de rejilla 23. Debajo del elemento de soporte de rejilla 23 se encuentra un elemento de calefacción 25 que está conectado operativamente a un sensor de temperatura y a una unidad de control de temperatura 27, por ejemplo un termostato. La

10

unidad 27 está conectada operativamente mediante los conductores 29 y 31 a una fuente de energía eléctrica 33 (corriente alterna). Cuando se está realizando el método de esta invención, la temperatura de la zona de hidrólisis 13 se mantiene entre 200 y 300°C mediante el elemento de calefacción 25, la unidad sensora y controladora de la temperatura 27, los conductores 29 y 31 y la fuente de energía eléctrica 33. Los expertos en este campo entenderán que la invención no reside en el uso de este o cualquier otro medio de calentar y controlar el calor particular sino que puede utilizarse cualquier medio adecuado para mantener la temperatura de la zona de hidrólisis 13 dentro de los límites prescritos.

15

La carcasa del reactor 11 se muestra aquí provista de una tapa desmontable 35 con un asa 35-1. Cuando se quita la capa 35, la espuma de poliuretano o los objetos como el reposacabezas ilustrado pueden ser descendido a la zona de hidrólisis 13 a partir de la apertura 37 hasta el elemento

20

Los expertos en este campo entenderán que la invención no reside en el uso de este o cualquier otro medio de calentar y controlar el calor particular sino que puede utilizarse cualquier medio adecuado para mantener la temperatura de la zona de hidrólisis 13 dentro de los límites prescritos.

25

La carcasa del reactor 11 se muestra aquí provista de una tapa desmontable 35 con un asa 35-1. Cuando se quita la capa 35, la espuma de poliuretano o los objetos como el reposacabezas ilustrado pueden ser descendido a la zona de hidrólisis 13 a partir de la apertura 37 hasta el elemento

30

1

de soporte de tela metálica 17 y, en el caso de este último, puede ser sacado de la zona de hidrólisis 13 cuando el poliuretano ha sido hidrolizado y separado del objeto. Esta disposición es adecuada para una operación continua o discon-

5

tinua con alimentación intermitente de poliuretano a la zona de hidrólisis 13. También se considera en esta invención la puesta en práctica del método con alimentación intermitente de poliuretano a través de medios transportadores que introducen la espuma de poliuretano en la zona de hidrólisis 13.

10

por una entrada situada en el fondo o en el lateral, no mostrada. En el caso de los desperdicios de poliuretano no fijados a piezas metálicas, los desperdicios pueden ser alimentados continuamente a la zona de hidrólisis 13 a través de unos conductos de entrada no mostrados.

15

La carcasa del reactor 11 se encuentra en comunicación fluída con el conducto de entrada 39 a través del cual se introduce continua o intermitentemente en la zona de hidrólisis 13 vapor de agua, por ejemplo vapor de agua sobrecalentado. El amoniaco se introduce en la zona de hidrólisis por el conducto 40. La cantidad de amoniaco y agua que entran en la zona de hidrólisis se dosifican mediante dispositivos dosificadores situados en los conductos 39 y 40 respectivamente, no mostrados, para proporcionar la presión total deseada a la temperatura mantenida en la zona de hidrólisis.

20

25

Naturalmente, se sobreentiende que el amoniaco y el vapor de agua también pueden introducirse en la zona de hidrólisis por otros métodos. Por ejemplo, para ciertos fines es ventajoso introducir el amoniaco y el vapor de agua por evaporación de una solución de amoniaco y agua y paso a través de un solo conducto hasta la zona de reacción. Es conve-

30

1 niente, por razones de control, pasar el hidróxido amónico
evaporado por una etapa de precalentamiento para introducir-
lo a la temperatura deseada en la zona de reacción (es decir,
zona de hidrólisis). Esto se consigue fácilmente con los
5 equipos convencionales.

En la hidrólisis del poliuretano, se liberan las diami-
nas en estado gaseoso y éstas, junto con el vapor de agua y
el amoniaco, salen por la parte superior de la zona de hi-
drólisis 13 a través del conducto de salida 41. El conducto
de salida 41 atraviesa el refrigerante 43 donde el efluente
10 gaseoso de la zona de hidrólisis 13 es enfriado y condensado
a un líquido mediante una corriente de agua a través del
refrigerante 43 que se introduce continuamente por el conducto
de entrada de agua 45 y se saca continuamente por el conduc-
to de salida de agua 47. El efluente ahora licuado de la zo-
na de hidrólisis 13 contiene diaminas y agua que pasan por
15 la acción de la gravedad desde el conducto 41 al tanque co-
lector 49. El líquido recogido en el tanque colector 49 se
saca del mismo por el conducto de salida 51 para la separa-
ción y recuperación de las diaminas.

En la realización ilustrada en el dibujo, la zona de
hidrólisis 13 se mantiene a una presión prácticamente igual
a 1 atmósfera, es decir entre 1 y 1,5 atmósferas. También
25 considera esta invención la realización del método en una
zona de hidrólisis que se encuentra bajo un vacío parcial,
es decir, entre 0,5 y 1 atmósfera. Se sobreentiende que los
principios de esta invención también son aplicables a otros
dispositivos que pueden emplearse para hidrolizar las espu-
mas de poliuretano. Por ejemplo, el dispositivo de la soli-
30 citud de patente estadounidense número de serie 315.976,

1 presentada el 18 de Diciembre de 1972, ahora patente estado-
unidense 4.025.559, puede ser modificado para utilizar la
beneficiosa adición de amoniaco a la zona de reacción. Por
consiguiente, esta patente se incorpora aquí por referencia.
5 La modificación consiste simplemente en introducir en la
zona de reacción amoniaco y vapor de agua en lugar de vapor
de agua sólo, a través de la entrada mostrada en dicha memo-
ria para el agua solamente.

10 La invención será comprendida mejor mediante los si-
guientes ejemplos:

EJEMPLO 1

15 En este ejemplo, se realizan seis operaciones distintas
para ilustrar la eficacia del amoniaco en la hidrólisis del
poliuretano por vapor de agua, como se ha descrito anterior-
mente.

20 En cada operación, una muestra típica de una espuma de
poliuretano (densidad 2,1 libras/pie³, 0,034 g/cc) se expo-
ne (en un dispositivo como el mostrado en la Figura 1) en
la zona de hidrólisis a vapor de agua o a vapor de agua y
amoniaco. La temperatura se mantiene a 270°C y la presión
es 1 atmósfera en todas las operaciones. En las operaciones
que utilizan amoniaco, el amoniaco gaseoso y el vapor de
25 agua se introducen desde un tanque de amoniaco comprimido
y una caldera de agua. La cantidad de diamina recogida en
el conducto de salida de la parte superior se determina por
análisis espectrofotométrico después de haberla separado de
los vapores de salida enfriados. El producto polimérico lí-
quido derivado, antes descrito, también se recoge.

30 Al cabo de intervalos de 5, 10, 20 y 40 minutos, se de-
termina la cantidad total de diamina recuperada. El rendi-

1 miento teórico de la toluendiamina para este poliuretano
es de 18,7 partes en peso por cada 100 partes de esta espuma
diamínica.

5 En la siguiente Tabla I se encuentran los resultados
de las Operaciones A, B, C, D y E. En la Operación A no se
emplea amoniaco. En las Operaciones B, C, D y E, la rela-
ción molar de amoniaco a agua en la zona de hidrólisis es:

Operación B	0,006
Operación C	0,02
Operación D	0,50
Operación E	1,05

10 Los resultados de la Tabla I se basan en los gramos to-
tales de toluendiamina recuperados (por 100 g de espuma)
al final de cada intervalo de tiempo.

15

TABLA I

<u>Tiempo</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
5	10,8	13,6	13,3	12,8	9,8
10	13,3	16,0	15,3	14,0	11,2
20	14,9	17,5	16,7	15,1	12,8
20	15,9	18,5	-	16,0	13,7

EJEMPLO 2

25 En este ejemplo se sigue el procedimiento del Ejemplo 1
a excepción de que la temperatura en la zona de hidrólisis
se mantiene a 260°C. Se obtienen resultados que demuestran
la eficacia de la inclusión de amoniaco en la zona de hi-
drólisis.

EJEMPLO 3

30 En este ejemplo se sigue en general el procedimiento
del Ejemplo 1 a excepción de que en lugar de introducir una
corriente separada de amoniaco en la zona de reacción, se

1 evapora una solución de hidróxido amónico y se pasa a la zo-
na de reacción a través de un conducto único para propor-
cionar concentraciones efectivas de amoniaco y vapor de agua.
5 Asimismo, la muestra de poliuretano que se hidroliza en el
transcurso de las operaciones experimentales individuales
es precalentada poniéndola en contacto con una corriente de
nitrógeno gaseoso a una temperatura inmediatamente por deba-
jo de la temperatura de hidrólisis. Este calentamiento en ni-
trógeno gaseoso elimina el tiempo requerido para calentar la
10 muestra de poliuretano por el amoniaco y el vapor de agua y
permite una mayor precisión en el cálculo de las velocidades
cinéticas de hidrólisis del poliuretano. Cuando se introduce
el amoniaco y el vapor de agua se interrumpe la corriente de
nitrógeno.

15 En la siguiente Tabla II se encuentran los resulta-
dos de las Operaciones F-I y J-M. Las Operaciones F y J son
controles y se realizan en ausencia de amoniaco. Las Opera-
ciones F-I se realizan a una temperatura de 190°C en la zo-
na de hidrólisis. Las Operaciones J-M se realizan a una tem-
peratura de 250°C. La relación molar relativa de amoniaco a
vapor de agua introducidos en cada una de las operaciones es
20 la siguiente:

25	Operaciones F y J	Control - 0,0
	Operaciones G y K	0,00075
	Operaciones H y L	0,005
	Operaciones I y M	0,05

30

	<u>Tiempo</u>	<u>F*</u>	<u>G*</u>	<u>H*</u>	<u>I*</u>
1	5	0,77	0,67	0,795	1,0
	10	1,40	1,36	1,61	1,9
	15	2,06	1,95	2,256	2,6
5	20	2,54	2,42	2,76	3,17
	45	3,90	3,71	4,18	4,9
	<u>Tiempo</u>	<u>J**</u>	<u>K**</u>	<u>L**</u>	<u>M**</u>
	2	3,92	3,67	7,0	3,30
	4	6,16	5,87	9,56	5,81
10	6	7,62	7,11	11,1	7,50
	8	8,84	8,00	12,3	8,70
	10	9,9	8,80	13,2	9,72
	20	13,52	11,4	15,9	12,21
	35	-	13,8	17,3	-
15	40	17,7	-	-	14,7

* a 190°C

** a 250°C.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de hidrólisis de espuma de poliuretano en una zona de reacción y recuperación de diamina y producto polimérico líquido, a presiones de unas 0,5 a 1,5 atmósferas, que consiste en introducir en la zona de reacción, que se mantiene a una temperatura superior a unos 185°C, una cantidad de amoníaco efectiva para aumentar la velocidad global de recuperación de diamina.

2. Un método según la Reivindicación 1, donde la temperatura en la zona de reacción se mantiene por debajo de 300°C.

1 3. Un método según la Reivindicación 2, donde se introduce en la zona de reacción aproximadamente hasta 0,1 moles de amoniaco por cada mol de vapor de agua.

5 4. Un método según la Reivindicación 3, donde la diamina y el producto polimérico líquido se recuperan simultáneamente.

5. Un método según la Reivindicación 4, donde la presión de amoniaco y vapor de agua en la zona de reacción es alrededor de 1 atmósfera.

10 6. Un método según la Reivindicación 5, donde se introducen menos de unos 0,05 moles de amoniaco por cada mol de vapor de agua en la zona de reacción y la temperatura en esta zona está comprendida entre 220 y 275°C aproximadamente.

15 7. Un método según la Reivindicación 6, donde el amoniaco y el vapor de agua se introducen en la zona de reacción simultáneamente.

20 8. Un método según la Reivindicación 1, donde la presión en la zona de reacción es alrededor de 0,5-1 atmósferas; la temperatura está comprendida aproximadamente entre 220 y 275°C y la relación molar de amoniaco a vapor de agua introducido es hasta 0,05 aproximadamente.

25 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE HIDROLISIS DE ESPUMA DE POLIURETANO.

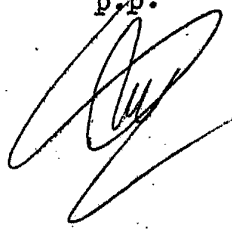
30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de quince páginas
mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5 Madrid, 5 julio 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.



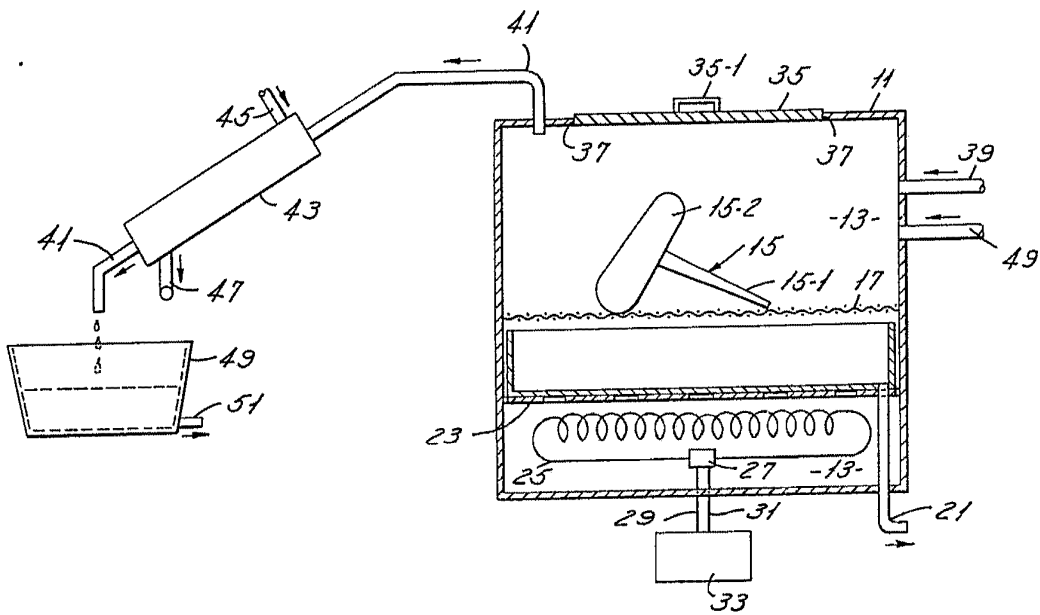
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 5 julio 1.978
BERNARDO UNGRIA

p.p.
[Handwritten signature]