

31 JUL 1959

251203

31 JUL



P.- 18.548

251203

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INTRODUCCION  
en  
ESPAÑA  
por DIEZ años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1708 Englewood Avenue, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PRODUCIR ESPUMA DE POLIURETANO".

5 El presente invento se relaciona con la producción de espuma de diisocianatos de poliéster y/o poliéster. Se relaciona en particular con el método para producir los poliuretanos celulares o esponjosos, utilizando aditivos para producir, por lo menos, una parte de las burbujas o porosidad en la espuma o esponja.

10 Con anterioridad, se han producido las espumas de diisocianatos de poliéster o poliéster, haciendo reaccionar un poliéster no lineal y escasamente ramificado con un diisocianato o haciendo reaccionar un poliéster lineal con una mezcla de di- y tri-isocianatos. Se utilizaba un exceso de diisocianato respecto a la cantidad necesaria para que reaccionara con el poliéster a fin de formar el poliuretano, de manera de producir una



31

251203

pequeña cantidad de anhídrido carbónico, para formar las células o poros en el producto sólido. Generalmente existía una pequeña cantidad de agua para que cooperara con el isocianato en la formación de anhídrido carbónico.

5 El diisocianato fué agregado, tanto para que el poliéster alcanzara un alto peso molecular, como para interligar suficientemente el poliéster y proveer el anhídrido carbónico excedente. Los polimeros lineales solos no pasarían con bastante rapidez del estado líquido al estado sólido para  
10 atrapar los gases producidos, y permitir así que se formara un producto esponjoso. La interligadura era necesaria para atrapar y retener a los gases a fin de obtener un poliuretano espumoso celular de baja densidad.

15 El principio utilizado era por lo tanto el de agregar una cantidad suficiente de los diisocianatos al poliéster, como para que existiera una cantidad suficiente, no solo para formar el poliéster e interligarlo, sino también para permitir que se formara una cantidad suficiente de anhídrido carbónico para crear una porosidad en el material.

20 En el método común para producir productos de reacción constituidos por diisocianatos celulares de poliuretano o espumosos de poliéster, se bombea un poliéster líquido y viscoso, con una velocidad regulada, por una boquilla. A la boquilla se bombea, pero bajo una presión sumamente alta, un  
25 poliisocianato, preferiblemente un diisocianato que tiene dos y solo dos grupos isocianato, poniéndose en contacto en este punto el poliisocianato con la corriente de poliéster y mezclándose bien con esta corriente debido a su gran velocidad.



251203

5 También se introduce una pequeña cantidad de agua en la boquilla, ya sea como una corriente o mezclada con el poliéster. Preferiblemente también se mezcla un adecuado catalizador, tal como 1,3-propileno glicol o ciertas aminas terciarias, con el poliéster o se le introduce en la boquilla. La boquilla también contiene generalmente un agitador para asegurar que el mezclado se efectúe de manera homogénea. Desde la boquilla, el material es incorporado en un molde adecuado, tal como un recipiente abierto, que es desplazado en forma continua respecto a la boquilla  
10 para proveer la deseada capa de reactivos viscosos en el fondo del recipiente o molde.

15 El fondo del recipiente puede contener núcleos o clavijas verticales y cilíndricas de madera, de modo que la superficie inferior de la espuma de poliuretano se forma con aberturas constituidas por estos núcleos, en la forma de huecos redondos y cilíndricos. Estos orificios no solo ahorran material, sino que permiten que la parte sólida de la espuma de poliuretano tenga una mayor densidad para una característica dada de desviación con la carga.

20 La polimerización se inicia cuando los materiales son mezclados y la masa semi-flúida es descargada en grandes recipientes. El mezclado del material es muy importante. Es esencial que el diisocionato y el catalizador se dispersen de manera casi inmediata y completa en el poliéster. La polimerización es relativamente  
25 rápida y la masa queda conformada por el contorno de los recipientes. Se desprende anhídrido carbónico en estado gaseoso desde el momento en que se inicia el mezclado, de modo que el burbujeo y la formación de espuma se producen durante las etapas de mezclado,



31

251203

descarga y conformación.

5 No puede controlarse el momento y los lugares en los que el diisocianato desprende gas, pues éste es desprendido como resultado de la reacción que se produce entre el diisocianato y el agua. Una de las desventajas resultantes de esta liberación incontrolable, consiste en la formación de una capa sólida en la superficie superior de la espuma de poliuretano, debido a la pérdida de anhídrido carbónico que se produce en la superficie antes de que el poliuretano sea suficientemente fuerte para retenerlo como burbujas, formándose así una espuma celular que consiste substancialmente en un poliuretano macizo y no poroso. No solo es necesario recortar esta capa antes de continuar usando el material, con el gran desperdicio resultante, aunque puede recuperarse de esta capa, mediante un tratamiento con vapor de agua a alta temperatura, al poliéster líquido para volver a utilizarlo, sino que también las superficies vecinas a cualquiera de las espigas también es maciza e indeseable.

15 No se ha obtenido éxito cuando se ha intentado mezclar anhídrido carbónico gaseoso con el poliéster y utilizar un isocianato menos costoso, pues, cuando se reduce la contrapresión del gas al valor atmosférico, la peloula no tiene una suficiente resistencia mecánica para mantener la forma celular, y el anhídrido carbónico no se licúa con suficiente facilidad ni es bastante soluble en los reactivos como para desprenderse solo gradualmente.

25 Si bien el método anteriormente utilizado es efectivo, la producción de espuma de poliuretano en esta forma, presenta serias limitaciones. El diisocianato es muy costoso; el

37 JU



251203

exceso muy substancial que se utiliza para que reaccione con el agua para desprender anhídrido carbónico en estado gaseoso representa una limitación económica. Otro inconveniente consiste en la formación del sub-producto de urea substituida

5 debido a la reacción de agua y diisocianato. Este sub-producto es un material reactivo y, en cierto grado, entra en reacciones de interligaduras que producen una rigidez indeseable en los productos celulares de tipo flexible. Además el producto, cuando es utilizado en un molde con núcleos, forma es-

10 puma con regiones de alta densidad en contacto con la pieza del núcleo, con el resultado de que se pierden los beneficios creados por los moldes con núcleos. Otro inconveniente reside en el hecho de que queda limitada la viscosidad máxima del poliéster debido al mezclado, por lo que no pueden utilizarse

15 poliésteres de peso molecular muy elevado.

Una finalidad del presente invento estriba en proveer un medio para producir un poliuretano celular más blando y que puede ser utilizado con éxito en moldes con núcleos.

Otra finalidad es la de producir una espuma de poliuretano estable y de calidad superior con un poliisocianato

20 menos costoso.

Otra finalidad del presente invento estriba en proveer un método para producir poliuretanos celulares de baja densidad que son más blandos y más flexibles y que se encogen menos a bajas densidades que aquellos producidos con anterioridad.

25

Otra finalidad del invento consiste en proveer un método para producir poliuretanos celulares, en el cual pueden



31

251203

utilizarse poliésteres más viscosos, y por lo tanto de mayor peso molecular, que los que resultaban adecuados anteriormente.

5 OTRAS FINALIDADES RESULTARÁN EVIDENTES SOBRE LA BASE DE LA SIGUIENTE DESCRIPCIÓN DEL INVENTO.

10 No se sabe si el sub-producto, constituido por ureas substituidas y proveniente de la reacción de diisocianato con agua, contribuye o no al precedentemente mencionado efecto de formación de una capa dura en la vecindad de las clavijas y las superficies cuando se utilizaba el procedimiento anteriormente conocido, pero de acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que, como fuente de origen del gas, puede utilizarse un gas fácilmente licuado que es inerte al isocianato y al poliéster, particularmente un gas que es soluble en el poliéster en estado líquido, obteniendo ventajas notables al eliminarse o reducirse mucho aquellas partes indeseables de alta densidad y logrando también las finalidades precitadas y otras finalidades del presente invento. Un gas fácilmente licuable en estado líquido, puede dispersarse en forma relativamente fácil en el poliéster y los aparatos habituales solo deben ser sometidos a una modificación escasa o nula, aparte de utilizar medios adecuados para mezclar el gas licuado con el poliéster que se utiliza. Cuando el gas es bastante soluble en por lo menos uno de los reactivos y es mezclado con éste, se produce una caída de la presión, por debajo de la presión del gas solo a la temperatura utilizada y se presenta una mayor fluidez del reactivo, tal como el poliéster, con la resultante posibi-

- 6 -



251203

5 lidad de utilizar un reactivo de mayor viscosidad. Dado que el gas licuado es una fuente de origen de gas para la expansión del poliuretano a fin de formar una espuma, puede utilizarse un diisocianato mucho menos costoso. Asimismo no es necesario utilizar el agua que se introducía anteriormente para que reaccionara con el diisocianato y en esta forma se reduce la cantidad de urea substituida que se formaba como sub-producto de la reacción entre el agua y el diisocianato y se produce un encogimiento apreciablemente menor con el endurecimiento, de modo que resulta posible formar artículos reforzados más livianos. Esto es especialmente deseable cuando se utiliza el producto celular como una aislación o refuerzo producido in situ. Cuando se emplea un gas fácilmente licuable, que es soluble o fácilmente dispersable en el poliéster, se halla que las espumas de poliuretanos que se producen son generalmente más blandas que las producidas de la manera normal.

10 Si se utiliza un gas fácilmente licuable que es a la vez inerte en los reactivos e insoluble en éstos o que tiene una solubilidad de menos que 0,1 moles/gramo, el gas debe tener un punto de ebullición no menor que  $-23,5^{\circ}\text{C}$  y no mayor que la temperatura alcanzada en la primera parte de la reacción de formación del uretano, y que preferiblemente no es apreciablemente mayor que  $10^{\circ}\text{C}$ . Los líquidos insolubles deben ser dispersados como glóbulos finos en el poliéster u otro reactivo utilizado y deben ser relativamente estables. Los glóbulos finamente dispersados del gas licuado, formarán un producto final relativamente uniforme. Cuando el gas licuable es soluble en el poliéster puede tener, debido a esta solubilidad, un punto de



31 JU  
251203

ebullición, mucho menor a la presión atmosférica. Cuanto mayor es la solubilidad, tanto menor será el punto de ebullición, y los líquidos inertes licuables que tienen una solubilidad de por lo menos 0,25 moles/gramo bajo presión atmosférica en uno de los reactivos (preferiblemente un poliéster o un material de composición química similar, tal como acetato de dietileno glicol) pueden tener un punto de ebullición tan bajo como -52°C para brindar propiedades buenas. Generalmente pueden obtenerse algunas de las ventajas siempre que la solubilidad del gas licuable sea mayor que 0,1 moles/gramo en el poliéster o material similar y el punto de ebullición sea mayor que -52°C y no mayor que 10°C.

El calor de la reacción disgrega los pequeños glóbulos o reduce la solubilidad del gas licuado en el poliéster y recién causa una gran distensión una vez que la reacción de formación del poliuretano ha llegado hasta un punto suficiente para que quede atrapado el gas que se libera.

Resulta deseable contar con una dispersión uniforme y por lo tanto relativamente estable del gas, si bien se prefiere utilizar un gas licuado que sea soluble en el poliéster.

Se halló que resulta importante una solubilidad apreciable del gas licuado en el poliéster, pues se obtiene así un método para controlar la liberación del gas, debido a que la liberación es acelerada por el calor de la reacción de condensación. Por lo tanto, es posible ahora por primera vez mejorar la sincronización de las reacciones concurrentes de (1) la formación de la red, y (2) la liberación de gas que se produce en el procedimiento normal, de modo que el poliuretano se ter-



251203

na rígido antes de que el gas sea liberado, quedando así el gas atrapado aún en las capas superficiales.

El tipo de poliésteres que ha de utilizarse depende del tipo del producto espumoso que se desea obtener. En general, para formar una goma esponjosa rígida se utilizan poliésteres de tipo de interligadura con altos pesos moleculares, mientras que para producir cauchos de poliuretanos flexibles se utilizan generalmente poliésteres más lineales que tienen pesos moleculares de aproximadamente 1500 a 2500, aunque, debido al efecto disolvente del gas fácilmente licuable disuelto en el poliéster, también pueden utilizarse productos de pesos moleculares mayores, tales como de 3000 ó 3500 ó aún algo más. Un poliéster típico utilizado para la producción de productos celulares flexibles es un poliéster que se halla compuesto por un mol de ácido adípico y un mol de dietileno glicol con aproximadamente 1/30 mol adicional de trimetilol propano, substancia que es agregada para proveer una interligadura durante la reacción con los diisocianatos. En general, los poliésteres lineales para los cauchos flexibles de poliuretano, tienen un peso molecular menor que 2500 y son rigurosamente controlados, aunque pueden utilizarse poliésteres de peso molecular más alto. La viscosidad de un poliéster típico del tipo precedentemente mencionado, es preferiblemente mantenida entre aproximadamente 1000 y 1100 ó 1200 centipoises a 73°C. La densidad de este poliéster es generalmente de alrededor de 1,19 a 25°C y tiene un índice de OH de aproximadamente 60.

Para producir poliuretanos semi-rígidos, se utiliza generalmente un poliéster lineal de características ligeramente



251203

diferentes. El peso molecular de este poliéster también es de aproximadamente 1500 a 2500 y tiene un índice de OH, de aproximadamente 60. En cambio, la viscosidad solo es de 600 a 800 a aproximadamente 75°C y los grupos OH se hallan todos en la posición terminal. Este poliéster se halla compuesto por un mol de ácido adípico y un mol de glicol.

Los poliésteres utilizados para manufacturar cauchos rígidos de poliuretano, son generalmente del tipo de interligadura y tienen preferiblemente pesos moleculares de 2000 a 300 , aunque pueden utilizarse los que tienen pesos moleculares tan altos como 4000. La cantidad por ciento de OH es preferiblemente de alrededor de 7 a 9, la densidad de aproximadamente 1,10 a 1,19 y la viscosidad de aproximadamente 2500 centipoeses a 75°C. Un ejemplo de este tipo de poliéster se halla compuesto por 2,5 moles de ácido adípico, 0,5 mol de anhídrido ftálico y 4,2 moles de hexano triol. Otro ejemplo de un poliéster de este tipo, sería el poliéster compuesto por 3 moles de ácido adípico, 2,1 moles de hexano triol y 2,1 moles de 1,4-butano diol.

A fin de producir una espuma flexible más fuerte, puede utilizarse, como poliéster, un producto de reacción líquido al que se ha hecho reaccionar previamente y que consiste en un poliéster líquido lineal y una cierta cantidad de diisocianato, insuficiente para formar un producto sólido. Un ejemplo de este tipo de poliéster, sería el poliéster producido con ácido adípico y distileno glicol con un exceso de glicol y que tiene un índice de OH más elevado (aproximadamente tres veces mayor) que el poliéster típico utilizado para producir espumas de po-



251203

5 liuretano flexible. Se hace reaccionar a este poliéster con una mezcla 70:30 de los 2,4- y 2,6- isómeros de diisocianato de tolueno hasta que el producto de reacción contiene entre 8% y 10% del radical NCO (radical isocianato). En otros términos, se agrega un mol del diisocianato a cada extremo del poliéster. Este polímero aún es lineal y la reacción ulterior con un diisocianato no aumenta la longitud de la cadena, a salvo por los moles del diisocianato que han sido agregados previamente en cada extremo del poliéster.

10 Como ejemplos de algunos de los diisocianatos adecuados pueden citarse los siguientes:

- 15 Tolueno diisocianato;
- p.p'-diisocianato difenil metano;
- naftaleno 1,5-diisocianato;
- metafenileno diisocianato; y
- bitolileno diisocianato.

20 Los gases inertes que se utilizan preferiblemente son los alcanos gaseosos, substituidos con halógeno que tienen puntos de ebullición menores que 10°C y mayores que -52°C, y entre éstos el monoclorodifluoro metano es notable por producir resultados excelentes, debido a su gran solubilidad en los poliésteres. Los gases que se emplean son materiales orgánicos volátiles que existen en gran parte como un líquido a las presiones elevadas. Los gases de alcanos, son hidrocarburos alifáticos saturados que

25 generalmente se hallan parcialmente fluorados y/o clorados.

Se prefiere utilizar estos gases en la cantidad de 5% a 10% en peso del gas licuado sobre la base del peso del poliéster originario, aunque pueden utilizarse cantidades de 2% a 25% para ob-



251203

tener propiedades deseables en los cauchos de uretano celulares. Esto sucede especialmente con el monoclora-difluorometano, material que es muy eficiente.

5 La siguiente lista contiene algunos de los alcanos gaseosos útiles substituidos con halógeno, que pueden utilizarse con el presente invento, conjuntamente con sus puntos de ebullición aproximados a la presión de una atmósfera:

Tabla I

	<u>Gas fácilmente licuable</u>	<u>Punto de ebullición, °C.</u>
10	$CH_3Cl$	-24
	$CCl_2F_2$	-29
	$CHCl_2F$	+ 9
	$CHClF_2$	-40,5
	$CCl_2F_2$	+3,5
15	$C_2H_5Cl$	+13,5

20 Es deseable que los gases licuados sean inertes respecto al poliéster a fin de poder utilizarlos en los aparatos existentes en las máquinas comerciales para producir materiales celulares. También es deseable que los gases licuados no sean ácidos cuando se halla presente un catalizador alcalino, tal como una amina terciaria.

Un gas tal como amoníaco, que tiene un punto de ebullición de -32°C, bajo una presión de una atmósfera, no es útil dado que reacciona rápidamente con el diisocianato.

25 En general, los gases licuables deben ser fácilmente licuados y deben tener una solubilidad tal en la fase de poliéster y/o isocianato y/o catalizador como para que su presión de vapor se reduzca mucho y, por lo tanto, puedan ser manipulados

-12-

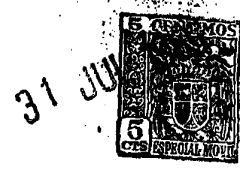


251203

5 sin costosos aparatos de alta presión. Sin embargo, tal como se ha dicho precedentemente, el gas puede ser relativamente insoluble; pero entonces el gas debe tener un caracter tal como para poder ser finamente dispersado en el poliéster líquido o aún en el isocianato líquido. Por supuesto que el gas, ya sea disuelto o disperso, debe tener una presión de vapor razonablemente alta a la temperatura ambiente y preferiblemente debe hervir a por lo menos 10°C., según se ha dicho precedentemente, aunque, cuando los reactivos no son enfriados en grado suficiente como para eliminar rápidamente el calor exótermico, también se obtienen resultados beneficiosos con líquidos tales como CCl<sub>3</sub>F, que hierven a una temperatura de hasta 27°C. Se producirá por lo tanto la expansión celular cuando el gas es liberado por una temperatura bastante superior a su punto de ebullición.

15 Según el producto celular que se desea obtener, puede combinarse también una mezcla de gases licuados solubles y relativamente insolubles para producir cauchos celulares deseables de poliuretano.

20 En la siguiente table II, se muestra el grado de solubilidad de dos gases licuados útiles, es decir diclorodifluorometano y monoclorodifluorometano, en tres disolventes diferentes.



251203

Tabla II

<u>Solubilidad en:</u>	<u>CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub></u>		<u>CHClF<sub>2</sub></u>	
	<u>gramos/ gramo</u>	<u>moles/ gramo</u>	<u>gramos/ gramo</u>	<u>moles/ gramo</u>
Eter etílico de acetato de dietileno glicol	0,267	0,280	1,143	0,700
5 Eter dimetílico de tetractileno glicol	0,215	0,282	1,090	0,740
Eter dimetílico de dietileno glicol	0,458	0,380	1,127	0,678

El éter etílico de acetato de dietileno glicol, mencionado como disolvente en la tabla precedente, tiene algunas propiedades químicas, tal como la solubilidad, muy similares a las del poliéster.

Las solubilidades indicadas en la tabla II, fueron determinadas a 32,2°C, con una presión del hidrocarburo halogenado que corresponde con su presión de vapor a 4,5°C.

Según se ha indicado en la tabla II, el monoclorodifluorometano, tiene una solubilidad aproximadamente de cuatro veces mayor, sobre la base de su peso, que el diclorodifluorometano. Generalmente estos gases se tornan mas solubles a temperaturas mas bajas. El C Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, tiene una presión de vapor de 6,94 kgs./cm<sup>2</sup> de presión absoluta a 27°C, mientras que el CH Cl F<sub>2</sub>, tiene un valor de presión absoluta de vapor de 11,11 kgs./cm<sup>2</sup> a 27°C.,

Como demostración del invento, pero en ninguna forma como limitación de su alcance, se presentan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.

Diclorodifluorometano, vendido por Dupont bajo la marca registrada "Freón-12", con una presión de vapor de 5,96 kgs./cm<sup>2</sup>

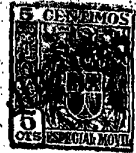


31 U  
251203

5 a 21°C, fué dispersado como un líquido en el poliéster vendido como Desmophen-2200. Este poliéster es el producto de reacción de aproximadamente 1 mol de ácido adípico, 1 mol de dietileno glicol y aproximadamente 1/30 mol de trimetilol propano, prove- yendo esta última substancia la ramificación e interligadura du- rante la reacción ulterior con el diisocianato.

10 La viscosidad del poliéster es mantenida entre 1000 y 1100 centipoises a 75°C; contiene menos que 2% de humedad y preferible- mente este valor es variado entre 0,3 y 0,5%, y posee grupos ter- minales constituidos predominantemente por grupos hidroxilo.

15 El poliéster es mezclado con el gas licuado en una autocla- ve provista con elementos para la agitación y una buena disper- sión, y la mezcla que contiene al licuado y disperso es bombeada a la precitada boquilla de la máquina formadora de espuma después de calentar al poliéster a una temperatura de aproximadamente 22°C. También se bombea una mezcla 70:30 de 2,4 y 2,6-tolileno diisocia- nato, bajo una presión de aproximadamente 70 kgs., por pequeños orificios a la boquilla para que reaccione con el poliéster, a fin de formar el poliuretano. La velocidad de flujo por la boquilla, 20 se efectúa de acuerdo con los valores indicados en la siguiente tabla:



31

251203

Tabla III

<u>Material</u>	<u>Partes en peso de líquido</u>	
Poliéster	100	
Tolileno diisocianato	25	
Activador	8	
5    Diclorodifluorometano	5	
El activador se halla compuesto por:		
	(a) Un catalizador para la reacción del poliuretano que consiste en el producto de esterificación de 1 mol de ácido adípico y 2 moles de dietil etanol amina.....	3 partes
10	(b) Un emulsionador utilizado para combinar al catalizador con agua, que consiste en un jabón de ácido oleico y dietil amina.....	2 partes
	(c) Agua .....	1,2 partes

15       Si bien las cantidades de diclorodifluorometano que son equivalente molar del anhídrido carbónico de isocianato reemplazado, no producen tanta expansión, debido a la presión de vapor relativamente reducida del diclorodifluorometano, es posible utilizar una cantidad mayor del "Freón-12", pues esta sustancia cuesta menos que la octava parte que el anhídrido carbónico de isocianato sobre una base molar.

20       La espuma producida era mucho más blanda que la producida de la manera normal. La espuma producida exhibía propiedades muy favorables, pues se había eliminado una parte de la capa pesada y no celular que se hallaba en la superficie superior del poliuretano celular. Pero lo más importante es

25       que también faltaba la formación indeseable de una capa fuerte, pesada y no celular alrededor de los cuerpos de los núcleos en la superficie inferior. Quedaba eliminado así el gran desperdicio de producto no soplado que normalmente se

16





251203

Tabla V

<u>Partes en volumen</u>	<u>Material</u>
3	Catalizador (producto de esterificación de 1 mol de ácido adípico y 2 moles de dietil etanol amina).
5	1 Emulsionador (un jabón de ácido oleico y dietilamina)
	1,5 Sal de sodio del ácido ricinoleico sulfonado).
	0,3 Vaselina líquida para controlar el tamaño de los poros
10	2,0 Agua

La vaselina líquida utilizada para controlar el tamaño de los poros, es una vaselina mineral de calidad muy superior, que tiene una densidad a 25°C de aproximadamente 0,88 a 0,89 gramo/cm<sup>3</sup>, una viscosidad a 25°C de aproximadamente 130-150 centipoises y un título ácido de 0.

El difluoromonoclorometano, fué agregado al poliéster con agitación, pero la presión en el tanque que contenía el poliéster, se redujo a menos que 0,7 kgs./cm<sup>2</sup> en el manómetro cuando comenzó el pasaje, pues el difluoromonoclorometano es soluble en el poliéster. La mezcla de reacción completa fué descargada de la boquilla mezcladora en la forma descripta en el ejemplo 1, pero la espuma no había comenzado a expandirse aún. Una vez descargado, el poliuretano comenzó a elevarse lenta y uniformemente hasta que se obtuvo una densidad muy baja de la espuma, de aproximadamente 0,04 gramos por centímetro cúbico.

En este caso tampoco existía la capa quebradiza, dura y objetable alrededor de los orificios en la superficie inferior.



251203

La espuma también era más blanda que la que se produce en la forma normal.

Ejemplo 3.

5 El poliéster, el diisocianato y el activador, eran iguales a los del ejemplo 1. Este ejemplo ilustra la incorporación de 5 y 10% en peso de difluoromonoclorometano licuado en fórmulas de poliuretano celular. Esto puede comprobarse en las siguientes tablas VI y VII.

Tabla VI

10	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>		
		A	B	C
	Poliéster	100	100	100
	Tolileno diisocianato	25	25	25
	Activador	8	8	8
15	Difluoromonoclorometano	nada	5	10

El activador utilizado en la tabla VI es igual al de la tabla III, que es el siguiente:

20	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Catalizador	3,0
	Emulsionador	2,0
	Agua	1,2

25 El caucho de poliuretano resultante, era similar, en sus cualidades mejoradas, al del ejemplo 2, según puede verse en la tabla VII, que es la tabla de los resultados obtenidos. La densidad, en gramos por centímetro cúbico, del poliuretano producido con 10% de difluoromonoclorometano, era aproximadamente, igual a la mitad de la densidad de la muestra de control, muestra que ha sido indicada con "A" en la tabla VII de los Resulta-



251203

5 dos. La resistencia a la tensión y la cantidad por ciento de capacidad de estiramiento, quedaron mejoradas en comparación con los valores similares de la muestra patrón. Tampoco aquí existía la capa sólida que normalmente se produce alrededor de los orificios del fondo. A continuación se presentan los datos que muestran las cualidades deseables:

Tabla VII

10

	<u>TABLA DE RESULTADOS</u> para el ejemplo N° 3.		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Densidad (g./cm <sup>3</sup> )	0,08	0,06	0,04

15 Mediante la incorporación del gas licuado se obtuvo una espuma mas blanda, observándose por lo tanto una mayor caída en las pruebas de desviación con la compresión. Otro resultado importante, consiste en el hecho de que se obtiene una deseable reducción de la densidad. Así, el caucho esponjoso producido de acuerdo con el presente invento, no solo tiene propiedades que son sustancialmente equivalentes a las de la muestra de control, sino que, inesperadamente, la espuma resultante es mucho más blanda y

20 menos densa.

Los ejemplos precedentes solo han tenido la finalidad de ilustrar el invento, y no de limitar su alcance de manera alguna.

25 Los gases alcohólicos halogenados licuados, actúan aparentemente como disolventes en la mezcla de poliéster e isocianato para otros gases fácilmente licuables tales como los hidrocarburos de bajo peso molecular, anhídrido carbónico, etc., a fin de permitir que se los utilice con mayor efectividad. Puede reemplazarse una parte de los gases halogenados alcohólicos licuados



251203

5 con gases de hidrocarburos de bajo peso molecular con no más que tres átomos de carbono tal como metano, etano, etileno, propano y propileno. Los gases de hidrocarburo que contienen no más que tres átomos de carbono y que habitualmente son gases, se disuelven y dispersan en los gases licuados y los demás in-

10 De la cantidad de gases licuados y gases de hidrocarburos de bajo peso molecular que se utilizan, la cantidad en peso de gases licuados de la mezcla, debe ser igual a por lo menos un 50%, aunque se obtienen resultados substanciales de acuerdo con el presente invento, cuando solo un 25% de la mezcla se halla en la forma de los gases licuados.

15 También puede mezclarse y disolverse ventajosamente, gases inertes de tipo inorgánico, tales como anhídrido carbónico y  $N_2O$ , con los gases licuados para utilizar en forma efectiva a los gases licuados de acuerdo con el presente invento.

20 Todos los poliésteres o una parte de los poliésteres, utilizados en los ejemplos, pueden ser reemplazados con poliésteres. Como poliésteres adecuados para ser utilizados a fin obtener espumas mejoradas de poliuretano, pueden citarse los polialquileno éter glicoles tales como el poliglicol mixto de etileno y propileno, polietileno glicol, siendo vendida esta última substancia, bajo el nombre de "Carbowax 1000" y teniendo un peso molecular de aproximadamente 1000.

25 Se prefieren utilizar poliésteres que tienen un peso molecular mayor que 700, pero pueden utilizarse los que tienen un peso molecular tan reducido como 500 a 600, o aún tan elevado como 3500 o hasta algo más, según el tipo de producto



31

251203

celular mejorado que se desea obtener. Además de los precitados polialquileno éter glicoles mixtos, tales como los poli (etileno-propileno) éter glicoles, pueden utilizarse otros poliésteres adecuados, tales como politetrametileno éter glicol, politrimetileno éter glicol, polineopentileno éter glicol, y polipentametil éter glicol y mezclas de estas substancias.

También puede controlarse la cantidad y el grado de interligadura, utilizando agentes de interligadura, tales como los tri-isocianatos que tienen tres grupos isocianato, a fin de promover la interligadura entre las cadenas moleculares de los poliésteres o poliésteres lineales. Así, los diisocianatos utilizados en el presente invento, pueden ser reemplazados parcialmente con triisocianatos, particularmente cuando se desean obtener espumas rígidas, tal como el naftileno triisocianato, "Desmodur R", etc. También puede lograrse la interligadura utilizando poliésteres y poliésteres no lineales del tipo interligable.

Además de ingredientes tales como los usados en la fórmula activadora de la tabla V, pueden utilizarse adecuados agentes de interligadura, tales como trimetilol propano y glicoles aromáticos o alifáticos polibásicos.

Por supuesto que, cuanto mayor sea el grado de interligadura, tanto más rígido será el producto celular, y así pueden prepararse, de acuerdo con el presente invento, muchos tipos de poliuretanos celulares mejorados. Además, debe quedar entendido que la forma particular de producto que se ilustra y describe y el procedimiento particular que se ha detallado, solo han sido presentados para fines de explicación e ilustración y que

22

251203

pueden efectuarse varias modificaciones de dicho producto y de dicho procedimiento, sin apartarse del alcance del presente invento.

## N O T A

5 Los puntos de invención propia, no nueva, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción en España, por DIEZ años, son los siguientes:

10 Descripta que ha sido la presente invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se declara reivindicar con exclusivo derecho de propiedad del inventor:

15 1.- Un método para producir espuma de poliuretano que comprende las etapas de dispersar un alcano substituido con halógeno, que es gaseoso a la temperatura ambiente y que tiene un punto de ebullición bajo la presión de una atmósfera que no es inferior a aproximadamente  $-52^{\circ}\text{C}$ . en un poliéster, mezclar éste poliéster con un diisocianato, y permitir que la temperatura de la mezcla se eleve durante la reacción consiguiente por encima del punto de ebullición de dicho gas en dicha mezcla, con lo que se produce una espuma porosa de poliuretano, por lo menos en parte, mediante la expansión de dicho gas.

20 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, el cual dicho alcano, substituido con halógeno y dicho poliéster son mezclados con anhídrido carbónico.

25 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho alcano substituido con halógeno y dicho poliéster son mezclados con un óxido de nitrógeno.

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, -



251203

en el cual dicho gas de alcano substituido con halógeno, es disuelto en estado líquido en dicho poliéster y en el cual dicho poliéster es mezclado entonces y hecho reaccionar con dicho diisocianato para producir una espuma porosa de poliuretano, siendo descargado luego el poliuretano del receptáculo de mezclado.

5  
10  
15  
5.- Un método para producir espuma de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual el punto de ebullición de dicho gas de alcano es de aproximadamente  $-52^{\circ}\text{C}$  a  $27^{\circ}\text{C}$ , donde el poliéster es un poliglicol líquido que consiste en un componente del grupo de poliésteres y poliésteres, siendo dicho gas de alcano de caracter no ácido y siendo inerte a dicho poliglicol y, cuando es soluble en dicho glicol en una cantidad de menos que 0,1 moles/gramo, hallándose caracterizado además por tener un punto de ebullición no inferior a  $-23,5^{\circ}\text{C}$ , y donde dicho poliglicol que tiene en su seno a dicho gas licuado, es mezclado con un poliisocianato en una razón de por lo menos uno a uno.

20  
6.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho gas de alcano licuado substituido con halógeno es difluorodiclorometano.

7.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho gas de alcano licuado y substituido con halógeno es difluoromonoclorometano.

25  
8.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual se dispersa, en uno de los reactivos formadores del poliuretano, un gas licuado que es inerte a los glicoles, poliésteres e isocianatos, y que hierve a

31 JUL



251203

una temperatura superior a los  $-52^{\circ}\text{C}$  e inferior a los  $27^{\circ}\text{C}$ , y donde, después de dicho mezclado, se hace reaccionar a la mezcla a una temperatura substancialmente mayor que la temperatura de punto de ebullición de dicho gas licuado.

5

9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual dicho gas licuado es mezclado con un hidrocarburo alifático gaseoso que no contiene más que tres átomos de carbono, antes de ser dispersado en uno de los reactivos formadores del poliuretano.

10

"UN METODO PARA PRODUCIR ESPUMA DE POLIURETANO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola de sus caras.

31 JUL 1959

Alberto de Foz  
Fov. Econ.