

Handwritten signature
9 ENE 1960
No. 2409-1
Página 1



252824

252824

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INTERDUCCION
en
MEXICO
por NUESTROS AUTORES

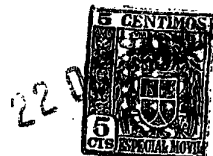
a nombre de LOS QUINCE HERMANOS RUBEN GOMEZ, entidad norteamericana, establecida en 1700 Maplewood Avenue, Akron, Estado de Ohio, Estados Unidos de America, por:

LOS HERMANOS RUBEN GOMEZ
"LOS QUINCE HERMANOS"

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de productos eschmatosos de espumas de poliuretano, de la reacción entre poliisocianato éter (diisocianatos y triisocianatos orgánicos). Hasta ahora, las espumas de poliéster-diisocianato se han hecho mediante la reacción de un poliéster diisocianato con un diisocianato y una pequeña cantidad de agua, o mediante la reacción de un poliéster diisocianato con un triisocianato y agua. Un proceso de diisocianato con respecto al necesario para reaccionar con el poliéster para formar el poliuretano, se usó para reaccionar

5
10

252824



5 se usó para reaccionar con el agua y producir anhídrido carbónico a fin de formar las celdas en el producto sólido. El agua es además un medio de dispersión para una mezcla "activadora" que generalmente incluía además un catalizador para la reacción del poliuretano.

10 Por lo tanto, el di-isocianato se agregó con el fin de llevar el poliéster a un elevado peso molecular, y para enlazar transversalmente lo suficiente al poliéster, así como también para proveer anhídrido carbónico. Por lo general, los polímeros lineales solos no cambiaban desde el estado líquido al estado sólido con suficiente rapidez como para atrapar los gases CO_2 desprendidos y formar por lo tanto un producto de espuma conveniente. En consecuencia, se necesitaba un material ramificador para atrapar y retener anhídrido carbónico gaseoso con el fin de obtener un producto celular de espuma de poliuretano de poca densidad.

15 Los poliéteres poseen ventajas con respecto a los poliésteres en cuanto a su resistencia a la hidrólisis y a sus propiedades elásticas. Los poliéteres también han sido propuestos para reemplazar a los poliésteres en la formación de materiales esponjosos. Sin embargo, cuando se ha intentado substituir a los poliésteres por poliéteres en la formación de espuma, no se ha obtenido la estructura celular correcta para una espuma utilizable; gran parte del anhídrido carbónico se perdía y no se atrapaba, aunque se efectuaron muchas variantes en los poliéteres.

20 Una finalidad de la presente invención es la de proporcionar un método para producir eficientemente espuma de poliuretano partiendo de material inicial de poliéter.

25 Otra finalidad de la presente invención es la de pro-

252824



veer un método para preparar poliuretanos elásticos convertidos en espuma, de una resistencia poco común a la hidrólisis, evidenciada por la elasticidad mejorada y mejores propiedades de envejecimiento por humedad.

5 Otra finalidad de la invención es la de proporcionar un método para producir espumas de poliéter-uretano con un tamaño fino y uniforme de poros.

Las que anteceden y otras finalidades se pondrán en evidencia en la descripción que sigue, en las reivindicaciones anexas y en los dibujos que se acompañan, en los cuales:

10 La figura 1 es un esquema parcial de un aparato para mezclar un prepolímero de poliéter-poli-isocianato y una mezcla activadora de acuerdo con el procedimiento de la presente invención; y

15 La figura 2 es una vista seccional parcial de una boquilla mezcladora apta para ser usada en la presente invención y representada en una escala ampliada.

Se ha comprobado que un material de espuma de poliuretano que tenga propiedades mejoradas de elasticidad, resistencia a la hidrólisis, densidad uniforme y tamaño uniforme de poros, puede prepararse con materiales iniciales de poli-
20 alquilonc eter glicol que tengan una viscosidad muy reducida, si se hace reaccionar debidamente un poliéter con un poliisocianato para formar un prepolímero capaz de fluir, parcialmente reaccionado y preferentemente viscoso, que tenga
25 grupos terminales de isocianato, y haciendo reaccionar luego el prepolímero con agua, y un catalizador de reacción apropiado, en presencia de un aceite de silicona y en presencia de cierta agitación de modo de atrapar CO_2 .

30 Se ha descubierto además que la presencia de cantidades

25 28 24



substanciales de uno o más aceites de silicona es esencial para la preparación de espumas de polieter-uretano comercialmente aceptables. No se ha podido obtener mucho soplo, y menos controlar el tamaño de las celdas u obtener un tamaño uniforme de los poros, sin usar cantidades substanciales de un aceite de silicona, según se describirá con mayor amplitud más adelante.

Se ha comprobado que los poliéter uretanos requieren cantidades relativamente grandes de aceite de silicona, es decir por lo menos 0,1 % del peso del polímero de poliéter e isocianato, con el fin de aumentar la estabilidad del poliéter, y de 0,25 % a 1 % es mejor aún. Si bien se han incorporado cantidades extremadamente pequeñas de aceites de silicona a poliéster uretanos, el efecto en ellos es bien diferente, ya que el aceite de silicona actúa solamente para controlar el tamaño de los poros. Además, pueden producirse espumas de poliéster uretano sin aceite de silicona alguno. Las cantidades usadas en espumas de poliéster-uretano eran de alrededor de 0,01% o menos aún, y las espumas de poliéster son extremada y adversamente sensibles a cantidades substanciales de aceite de silicona.

Cuando el aparato utilizado anteriormente para fabricar espuma de poliéter uretano, se emplea para formar espuma de poliéster uretano, sin limpiar el aparato con disolvente, la espuma se ha aplastado substancialmente, demostrando que el efecto del aceite de silicona en los poliéster uretanos no es estabilizador sino mas bien des-espumador. En las espumas de poliéter, el efecto de grandes cantidades de aceite de silicona es sorprendentemente opuesto, siendo el efecto el de estabilizer la espuma de poliéter-uretano, y de permitir la

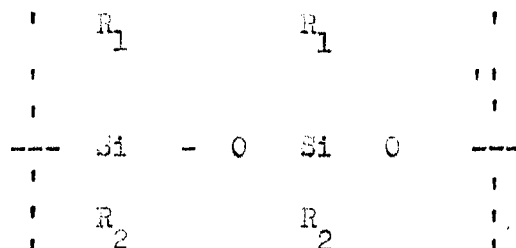
252824



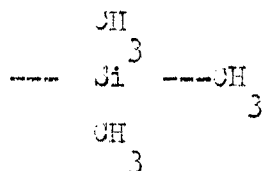
formación de un artículo de poca densidad.

Los aceites de silicons que mejoran notablemente la estructura celular de las espumas de poliéster-uretano son poliorgano siloxanos, como ser polialkil siloxanos líquidos, incluyendo polidimetil y polidietil siloxanos, polidipropil siloxanos, y poliaril siloxanos líquidos, incluyendo polidifenil siloxano o poli-aril-alkil siloxanos mixtos, como ser polimetilfenil siloxanos, o mezclas líquidas de uno o mas de esos siloxanos.

De acuerdo con lo que antecede, los polimeros de siloxano aceitoso que tengan unidades repetidas de la siguiente estructura, son útiles en la presente invención:



Donde R_1 y R_2 son radicales hidrocarburo que tengan 1 a 6 átomos de carbono, como ser metilo, etilo, propilo, butilo, propilo, hexilo y fenilo. R_1 y R_2 pueden ser el mismo radical, o radicales diferentes. Los polimeros de siloxano se terminan generalmente con un grupo



si bien una parte o todos los grupos metilo pueden ser substituidos por otros grupos alquilo, como ser etilo y propilo, o un radical arilo tal como fenilo. Los grupos terminales en la preparación de polimeros de dimetil siloxano son los grupos $\text{---Si}(\text{CH}_3)_3$.

252824

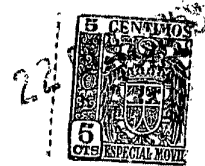


Para obtener los mejores resultados en cuanto a la uniformidad del tamaño de los poros, el aceite de silicona debiera ser polidimetil siloxano. Un aceite de silicona particularmente efectivo es el "Bow Jerning-200 Fluid" - aceite de silicona que es un polímero de dimetil siloxano líquido, claro como el agua, que tiene generalmente una viscosidad de alrededor de 50 centistokes a 25° C. y un punto de derrame de 19,4° C. (S.A.S.M. D-97-39 secciones 5 a 7). Otro aceite de silicona muy efectivo es el "General Electric SF 96 (100)", fluido de silicona que es un polímero de dimetil siloxano que tiene una viscosidad de 100 centistokes a 37,7° C., un punto de derrame de -11,6° C. y un peso específico (20/20° C.) de 0,965.

La viscosidad del polímero de siloxano utilizado es de importancia. Los aceites de silicona de viscosidad más baja son más efectivos y pueden usarse en cantidades menores para obtener los efectos de cantidades mayores de los aceites de silicona de mayor viscosidad. Cualquiera sea la razón de los resultados sobresalientes que se han obtenido, en general se ha comprobado que los aceites de silicona que tienen una viscosidad de alrededor de 40 a 400 ó 500 centistokes a 37,7° C. proveen las espumas resultantes con la mejor estructura celular, así como también otras propiedades preciosas, cuando se usan en los límites bajos que se han especificado precedentemente. Se usan con más frecuencia los aceites de silicona de una viscosidad de aproximadamente 50 hasta alrededor de 300 centistokes. En general, son inconvenientes aquellos polímeros de siloxano que tengan una viscosidad reducida, menor de alrededor de 5 centistokes a 25° C.

Aún cuando se necesitan cantidades mayores de aceites

252824



de silicona para los aceites de mayor viscosidad, existe dificultad para mezclar cuando las viscosidades son superiores a alrededor de 1000 centistokes a 37,7° C. Apparently estos polímeros de siloxano más viscosos no pueden ser dispersados suficientemente, salvo que se usen con disolvente para operar como reguladores efectivos del tamaño de los poros. A su vez, demasiado disolvente actúa como des-espumador.

Además, si bien se emplean preferentemente cantidades diferentes de aceites de silicona de distintas viscosidades, se ha usado apenas 0,1% si alguno provee una mejora perceptible en la estabilidad, y hasta 2% en peso, basado en el peso del prepolímero. La cantidad máxima está determinada por la economía. Alrededor de 0,5% a 1% provee a la espuma resultante de una estructura celular excelente, y se prefiere en general.

Toda vez que el procedimiento de la presente invención implica una serie de cambios físicos y reacciones químicas complicadas, se ha comprobado también que es sumamente importante emplear un prepolímero parcialmente reaccionado y poner a este prepolímero en contacto con una mezcla activadora en una cámara o zona mezcladora cerrada, con o sin el uso de presiones substancialmente por encima de la contrapresión de la cámara, con el fin de efectuar así una mezcla rápida y uniforme del prepolímero y la mezcla activadora. Se obtienen resultados excelentes mediante el empleo de un prepolímero, en lugar de unir un pliéster glicol y un di-isocianato por medio de corrientes diferentes en la zona mezcladora. Apparently, una parte de los resultados excelentes puede atribuirse a la simplificación de la química de la formación de espuma, ya que la mayor parte de la extensión de la cadena

25 28 24



del prepolímero ya está completada y sólo quedan el desprendimiento de CO_2 y las reacciones de enlace transversal para ser completados desde el principio hasta el fin.

La presente invención se describirá más aún con referencia a una forma de aparato apto para producir espumas de poliuretano partiendo de materiales iniciales de polialquileno-éter glicol - prepolímero. Haciendo referencia con mayor particularidad a la figura 1, un prepolímero seco de un polialquileno éter glicol y un poli-isocianato que preferentemente contiene un exceso de poli-isocianato y grupos terminales isocianato, conteniendo un aceite de silicona dispersado en el mismo, se carga en un tanque 1, mientras que una mezcla activadora que comprende agua, un catalizador de reacción y, en ciertos casos, un agente de enlace transversal, se carga en el tanque 2. El prepolímero se bombea a una velocidad deseada a través de un dispositivo mezclador 3 por medio de una bomba de engranajes 4. La mezcla activadora se bombea también al interior de la mezcladora 3 por medio de la bomba de inyección 5 a presiones substancialmente más elevadas que la contrapresión en el dispositivo mezclador en sí, donde el activador y el prepolímero se mezclan rápida e íntimamente antes de ser descargados a través de la boquilla de descarga o el interior de una cubeta receptora 7 donde la mezcla resultante se deja subir hasta la altura competente para formar un elastómero de poliuretano celular.

Según se observa con mayor claridad en la figura 2, la corriente líquida de prepolímero que contiene el polímero de siloxano, entra en el dispositivo mezclador a través del conducto 10, al interior de un recinto 11 donde la velocidad de la corriente de prepolímero se reduce transitoriamente, y lue-

252824

22



go se acelera rápidamente conforme se restringe el flujo del prepolímero entre las paredes laterales estrechadas 12 del dispositivo mezclador 3 que forman el recinto 11 y entre la posición 14 del elemento de boquilla de inyección 15. A su vez, la mezcla activadora es forzada dentro de una cámara mezcladora 16, de preferencia, aunque no necesariamente, a una presión substancialmente más alta que la que existe en la referida cámara mezcladora. Mediante el empleo de una presión elevada y una corriente relativamente pequeña que salpica sobre la parte superior 17 de un elemento 18 de forma generalmente cónica, se provee una acción mezcladora muy completa con el prepolímero.

De esta manera, se obtiene una mezcla rápida y uniforme. La acción mezcladora que antecede es aumentada más aún por una acción homogeneizadora conforme fluye la corriente de reactivos mezclados entre las paredes internas 19 gradualmente ensanchadas del dispositivo mezclador 3 que forman la cámara mezcladora 16 y la pared lateral inclinada 20 del elemento de forma cónica. La corriente de reactivos mezclados fluye hacia abajo a través de aberturas 22 formadas en una pestaña periférica ranurada 23 del elemento de forma cónica 18, y pasa al interior de una cámara de descarga 25 para una mayor turbulencia y acción mezcladora. Luego, la mezcla se descarga del dispositivo mezclador a través de la posición de boquilla ó del elemento de boquilla de descarga 27, según se ha indicado anteriormente.

Puede observarse en la figura 2 que el elemento de boquilla de descarga 27 y el elemento de boquilla de inyección 15 pueden limpiarse fácilmente si se destornillan simplemente los elementos del dispositivo mezclador en sí. Se obser-

252824

22



va además que el elemento 16 de forma cónica se retiene en posición afianzando su anillo ranurado entre un escalón 28 del elemento 25 de la boquilla de descarga y la porción de anillo 29 del dispositivo mezclador. El elemento de forma cónica puede retirarse también convenientemente del dispositivo para su limpieza, cuando se saca el elemento de boquilla de descarga, del cuerpo del dispositivo mezclador.

De acuerdo con la presente invención, el activador y el prepólimero se introducen preferentemente ambos en la cámara mezcladora 16 en forma continua a presiones relativamente elevadas - digamos de 14 a 140 kg/cm² - o en cualquier caso superiores a la contrapresión de la cámara mezcladora 16 que puede ser del orden de 1,4 a 7 kg/cm² aproximadamente, según la viscosidad de los componentes reactivos, así como también según el tipo y número de restricciones en el interior del dispositivo mezclador. A veces puede ser conveniente introducir una de las dos corrientes de alimentación, especialmente la resina activadora, en la cámara mezcladora en forma intermitente a una frecuencia elevada, digamos a una razón de 4000 a 10.000 inyecciones por minutos, también a una presión más elevada que la contrapresión de la cámara mezcladora interior 16 del dispositivo mezclador 3.

El poliéster glicol que se usa como materia prima en la presente invención, si está razonablemente seco, puede emplearse tal como existe comercialmente disponible, o de preferencia puede pre-tratarse mediante calefacción hasta alrededor de 100° C. bajo vacío con el fin de eliminar cualquier cantidad substancial de agua. El poliéster glicol, que preferentemente debe tener un peso molecular superior a 750, puede sacarse por cualquier medio conveniente si el contenido de agua es

25 28 24



mentamente 2 a 6 equivalentes, le un poli-isocianato orgánico que tenga preferentemente los grupos isocianato reactivos para proveer un poliuretano de peso molecular más alto que contenga algunos grupos de NCO libre. Puede haber presente también algún poli-isocianato sin reaccionar. Este producto se denominará en adelante "prepolímero".

Este prepolímero se mezcla entonces con una pequeña cantidad de agua, un aceite de silicona y un catalizador de reacción, según se ha indicado anteriormente.

El agua y el catalizador de la reacción se preparan por lo general separadamente del prepolímero, disolviendo o de otro modo dispersando el catalizador en agua para formar una dispersión acuosa que se denomina "mezcla activadora". La mezcla activadora se usa para ayudar a catalizar y coordinar las diversas reacciones químicas, y se producen cambios físicos de modo que el polímero de poliéter-uretano será suficientemente fuerte como para atrapar el CO_2 cuando se expanda. Si bien algunos de los ingredientes del activador y también el aceite de silicona pueden dispersarse en el prepolímero antes de la reacción, se prefiere que los catalizadores de reacción y cualesquier agentes de enlace transversal se dispersen o disuelvan en la mezcla activadora acuosa y que el aceite de silicona se disperse por todo el prepolímero antes de hacer reaccionar los dos componentes. Es a veces preferible, especialmente cuando los poliéteres son lineales y relativamente no ramificados, usar un agente de enlace transversal en la mezcla activadora con el fin de atrapar o encerrar de una manera efectiva el CO_2 para formar el material esponjoso.

Como representativos de compuestos de enlace trans-

252894



versal que contiene una pluralidad de hidrógenos activos, se incluyen los policoles orgánicos, como ser trimetilol propano; glicérol; 1,2,4-butanotriol; hexanotriol; pentaeritritol, "Triol 230", que es el beta etanol éter de 2-metil-, 5 3-metilol-, 4-metil-, 5 hidroxipentano; "Quadrol", que es N, N, N(-tetrakis (2-hidroxipropil) etileno-diamina; polia- midas tales como triaminas y tetraminas incluyendo hexameti- leno tetramina, etc. Los agentes de enlace transversal que anteceden contiene 3 a 4 átomos de hidrógeno activo que se 10 proliferan con el fin de obtener las mejores propiedades físicas en los materiales de espuma resultantes.

Las cantidades de agente de enlace transversal, cuando se usa, pueden variar ampliamente según la rigidez que se desee para la esponja. Cuando se usa menos de 0,5 parte por cada 100 partes en peso de reactivos orgánicos (poliéster mas 15 isocianato) el material de espuma es con frecuencia demasiado blando e insuficientemente curado para la mayoría de los fines. Por lo general, se usa por lo menos 1% a 5% ó 6% del total de poliéster e isocianato presentes, y a veces se usa hasta 9% a 10% en algunas espumas de tipo menos flexible. 20

La cantidad de agua que se usa de acuerdo con la presente invención depende en cierta medida de las características de la espuma que se desean. Se ha comprobado que la cantidad de agua utilizada debe ser preferentemente de alrededor de 25 0,7% a 1,5% del peso del poliol, aunque en ciertos casos puede usarse apenas 0,5% y hasta 2,5%. Mas de 5% de agua causa una formación excesiva de enlaces de poliurea.

Como catalizadores representativos para la reacción de di-isocianato poliéster, están las aminas terciarias como di- (etileno amina etanol) adipato. Otras aminas terciarias apre- 30

252824

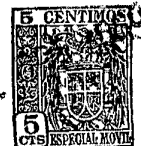


piadas son: amino alcoholes tales como dibutil amino etanol,
butil di-etanol amina; aminas terciarias alquílicas tales co-
mo trietil amina, trihexilamina, tributil amina o tripropil
amina; morfollnas, como son N-etil morfollna o N-oetil mor-
folina, compuestos de piridina, como son 4-piridina propanol
5 y 4-n-amil piridina; compuestos organo-metálicos como lino-
leatos y naftenatos de cobalto y níquel, etc. son también ca-
talizadores útiles. Generalmente, las aminas terciarias alquí-
licas dan una mayor aceleración que los amino alcoholes, las
10 morfollnas o las piridinas. Se prefieren mezclas de aminas
terciarias alquílicas ya sea con morfollnas o amino alcoholes
o compuestos de piridina para dar una aceleración más lenta.
Sin embargo, en ciertos casos, especialmente cuando la canti-
dad y la razón de enlace transversal son inadecuadas, las ami-
nas terciarias trialquílicas solas producen excelentes produc-
tos celulares. La cantidad de catalizador que se usa es gene-
ralmente de alrededor de 0,5% a 2% del peso del prepolímero.
Cuando la cantidad de catalizador es menos de 0,1%, especial-
mente cuando no hay amina terciaria presente, la reacción es
15 generalmente demasiado lenta para resultar económica, y quan-
do se usa mucho más de 3 ó 4% de catalizador, resulta un des-
perdicio de catalizador y un demejoramiento de la calidad.

Para preparar el prepolímero seco, los materiales pue-
den hacerse reaccionar en etapas, por ejemplo, haciendo reac-
25 cionar primeramente el polialquileno éter glicol con solamen-
te una cantidad pequeña de un di-isocianato orgánico o vice-
versa. De este modo, puede usarse una relación gramo-molecu-
lar entre glicol y di-isocianato de 2:1 o hasta de 10:1 o más,
para proveer algunas unidades de glicol acopladas con isocia-
nato de un tipo determinado. Luego de esta reacción, puede
30

252824

22



agregarse otro poli-isocianato para cambiar la naturaleza
del material o para dar una unidad de acoplamiento diferen-
te. De una manera similar, particularmente cuando el poliéter
no está en exceso, puede agregarse poliéter adicional
5 del mismo tipo o de un tipo diferente, para proveer un cambio
en las unidades a lo largo de la cadena de poliuretano. Al-
ternativamente, puede obtenerse un producto viscoso de cadena
larga haciendo reaccionar cantidades gramoleculares aproxima-
damente iguales de poliglicol y el poli-isocianato, lo que
10 puede hacerse reaccionar entonces en una o más etapas adicio-
nales con el mismo poli-isocianato o con poli-isocianatos di-
ferentes, y agregarse un exceso de isocianato con respecto
al glicol, antes de su mezcla con agua para formar un mate-
rial en forma de espuma. El prepolímero sumamente viscoso
15 preparado con cantidades casi iguales de glicol e isociana-
to, puede mezclarse también con uno o más poliuretanos de menor
peso molecular, preparados cuando el glicol o bien el isocia-
nato está en exceso gramolecular substancial con respecto
al otro, a fin de cambiar radicalmente las características
20 de los bloques de la cadena de poliuretano de la esponja pre-
parada con el prepolímero. Por lo tanto, las propiedades de
los materiales en forma de espuma pueden ser prediseñadas y
cambiadas de modo de alterar las propiedades del producto fi-
nal, como ser la elasticidad y la flexibilidad a bajas tempe-
25 raturas.

Pueden hacerse pre-reaccionar además polialquileno éter
glicoles secos con tri-isocianatos orgánicos para formar un
"prepolímero" seco. Este "prepolímero" entonces, de acuerdo
con la presente invención, cuando se hace reaccionar subsi-
30 guientemente con una mezcla activadora que contenga un acei-

25 28 24



te de silicona y agua, produce también excelentes materiales de espuma de poliuretano, elásticos y resistentes al envejecimiento por humedad.

La invención se ilustra adicionalmente, sin que ello importe una limitación, mediante los ejemplos que siguen:

EJEMPLO I

Se formó prepolímero de 600 partes en peso de un poli 60/20 (etileno-propileno) éter glicol que tenía un peso molecular de 2000 aproximadamente, y 200 partes en peso de una mezcla 65/35 partes de un 2,4-tolileno di-isocianato y 2,6-tolileno di-isocianato. Se dispersó un aceite de silicona en el prepolímero, utilizando 1% en peso del aceite, basado en el prepolímero. El aceite de silicona empleado era un polímero de dimetil siloxano líquido que tenía una viscosidad de 100 Centistokes a 37,7° C.

Se cargó el prepolímero en un tanque semejante al tanque 1 de la figura 1, preparatoriamente para la mezcla subsiguiente en un dispositivo mezclador 3 (figura 1).

Se preparó una mezcla activadora de acuerdo con la fórmula siguiente:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Agua	1,3
N-metil morfolina	1,5

La mezcla activadora se almacenó en un tanque, separada del prepolímero, y los dos componentes se alimentaron dentro del dispositivo mezclador a presiones de alrededor de 35,15 kg/cm², a razón de aproximadamente 45,35 kgs. de prepolímero por cada 1.2000 kgs. de mezcla activadora.

Los restantes completamente mezclados se descargaron

252824



22 OCT

en una cubeta y se permitió que alcanzaran la altura plena,
La pieza de espuma resultante se curó a 100° C. durante 12
horas. El producto de espuma de poliéter uretano tenía pro-
piedades excelentes, incluyendo buena elasticidad, buena re-
5 sistencia a la hidrólisis y relativamente poca permanencia
en compresión.

EJEMPLO II

Se preparó un prepolímero haciendo reaccionar 600 par-
10 tes en peso de "Ucon 75 N 1400", un poli (etileno propileno)
éter glicol mixto de la Unión Carbide and Carbon Corporation,
de un peso molecular medio de 2500, con 150 partes de una mez-
cla de 65/35 partes de 2, 4 y 2,6 tosileno di-isocianato.

Los dos reactantes se mezclan a temperatura ambiente,
15 lo que da lugar a una pequeña exotermia. Cuando se nivela la
temperatura de la mezcla, se conecta la calefacción de modo
que la temperatura del lote llegue a aproximadamente 100° C.
en un periodo de una hora. El lote se mantiene entonces a es-
ta temperatura durante una hora más, seguido de enfriamiento.
20 El prepolímero así obtenido es un líquido viscoso pero que
puede volverse a temperatura ambiente y se usa para producir
una esponja de goma espumosa de poliuretano.

EJEMPLO III

25 Se formó un material de espuma de poliuretano de acuer-
do con la siguiente fórmula:

130 partes del prepolímero del ejemplo II

5 partes de "Quadrol" (H, H, H' - tetraakis (2-hidroxi
propil) etileno diamina

30 1,3 partes de agua

1 parte de aceite de silicona "DC-200" (polidimetil
siloxano que tiene una viscosidad de 50 centistokes a 25° C)

252824



1,5 partes de N-metil morfolina.

El aceite de silicona contribuye a mejorar la estructura celular y se dispersa primero en el prepolímero. El "quadrol" el agua y la N-metil morfolina se mezclaron primero entre sí, el prepolímero más el aceite de silicona se mezcló entonces con estos ingredientes, y se vertió todo en un molde y se dejó subir hasta su altura plena. La espuma levantada se curó hasta el día siguiente a 100° C.

La densidad de la espuma era de algo más de 2,72 kgs. por cada 0,028 m³. Se pasó a través de rodillos de compresión separados entre sí por una distancia apenas suficiente como para permitir que pasara la esponja sin desgarrarla, de modo de romper las paredes de las celdas. Después de 24 pasadas, el retorno elástico era de 37%, determinado por medio del Probador de retorno elástico de Schoppe. La deflexión por compresión, (25%) usando un pié de 64,5163 cm² era de 5,44 kgs. El endurecimiento por compresión (Método B de la S.A.S.K.) era de 6,7%. En el ejemplo que antecede, el aceite de silicona "DD-200" es un polímero dimetil siloxano líquido, incoloro, vendido por Dow Corning, que tiene generalmente una viscosidad de alrededor de 50 centistokes a 25° C. y un punto de fusión de -19,4° C. (S.A.S.K. D-97, Secciones 5 a 7).

EJEMPLO IV

Se preparó un prepolímero haciendo reaccionar 600 partes de un polietileno propileno éter glicol mixto que tenía un peso molecular medio de 3700, con 180 partes de una mezcla de 65/35 partes de 2,4 y 2,6 - tolueno di-isocianatos. Las condiciones de la reacción y el procedimiento eran idénticos a los del Ejemplo II, sólo que los reactivos eran algo modi-

252824



5 ficados. Los 125 partes de prepolímeros viscoso así prepara-
do, se mezclaron con 5 partes de "Laudrol", 1,3 partes de
agua, 1,0 parte de N-etil morfolina, 1,0 parte de aceite
"OS-200" con el método indicado en el ejemplo III, y el ma-
terial se molleó y se dejó subir.

10 La densidad de la espuma resultante, curada como la
espuma del ejemplo II, era de 3,55 kgs. por cada $0,0203 \text{ m}^3$.
Después de 24 pasadas por los rodillos de compresión, el re-
torno elástico era de 38%; la deflexión con 25% de compresión
(30 cms. con $64,51 \text{ cm}^2$) era de 9,00 kgs. El endurecimiento
por compresión (S.A.S.H. Método B) era de sólo 9%.

15 Pueden también usarse aductos de óxido alquilénico de
elevado peso molecular de polioles simples, como ser glicerina,
ya sea solos o con poliéter glicoles para formar prepo-
límeros mediante su interacción con poli-isocianatos orgáni-
cos. Estos prepolímeros pueden convertirse en espumas en las
condiciones que se han descripto en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO V

20 100 partes en peso del aducto de óxido propilénico de glicerina
(peso molecular de 2000)

 0,75 parte en peso de tri- (nonilfenil) fosfito

 10,5 partes en peso de una mezcla de 00/20 partes de 2,4 y
 2,6 tolueno di-isocianato

25 Los ingredientes que anteceden se combinaron mezclando
a temperatura ambiente, y después de haberse disipado la exo-
temia, se aplicó calor para elevar la temperatura hasta los
 100°C . Esta temperatura se mantuvo durante otra hora, lue-
go de lo cual se enfrió la mezcla.

30 Viscosidad: 10.000 cps. a 23°C .



220

252824

WRC: 3,6

Se agregó C1/20 tolueno di-isocianato adicional con
mezcla, al prepolímero que antecede para elevar el porcen-
taje de WRC a un nivel de 9,5.

5

EJEMPLO VI

La fórmula de la espuma era la siguiente:

- 75 partes en peso del prepolímero del ejemplo V
- 0,5 parte en peso de aceite de silicona "SF 98" (polidimé-
til siloxano - viscosidad 100 centiostokes a 25°C.)
- 1,6 parte en peso de II - metil morfoline
- 0,3 parte en peso de trietilamina
- 1,7 partes en peso de agua.

10

15

El aceite de silicona se inyectó proporcionalmente en
la línea del prepolímero antes de su entrada en la cámara
mezcladora. La mezcla de agua y agua se introdujo separada-
mente en la cabeza mezcladora, en las proporciones indicadas
más arriba. La espuma resultante tenía una estructura colu-
lar uniforme, con una densidad de 1,1325 kgs. por cada 0,0203
m³, un retorno clásico schopper de 40%, y un valor de de-
flación con 25% de compresión de 4,07 kgs. por cada 64,91 cm².

20

25

De acuerdo con los ejemplos III, IV y VI se observa que
si bien el método preferido de mezclar el prepolímero y la
mezcla activadora es el de juntarlos bajo presiones relativa-
mente elevadas en un cámara cerrada, el prepolímero y la mez-
cla activadora pueden mezclarse también por otros medios, como
sea por medio de agitadores mecánicos a presión atmosférica
normal, o bien por medio del dispositivo mezclador que se ha
descrito anteriormente, en el cual su acción mezcladora se
incrementa mediante agitadores mecánicos o una corriente de aire

30

252824

252824

22



emprinado que puede chocar con la corriente de la mezcla de reactantes tangencialmente cerca de la boquilla de descarga, siempre que se incluya un polímero de siloxano di-hidrocarburo-sustituído con la mezcla de prepolímero y activador.

5 Los aceites de silicona pueden emulsionarse primeramente en agua y esta emulsión puede combinarse con catalizadores de poliuretano y agua adicional, si fuera necesario, para formar el componente activador.

10

RECLAMO

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de este Intento de Introducción, por 15 diez años, son los siguientes:

15

1º.- Un procedimiento para formar productos de espuma de poliuretano, que comprende reunir, en una zona mezcladora cerrada, reactantes foradores de poliuretano, incluyendo poliálquileno éter glicoles, poli-isocianatos, agua y un catalizador de reacción en el cual un peso equivalente alrededor de un gramo-molécula de un poliálquileno éter glicol hidroxiterminado que tenga un peso molecular de aproximadamente 750 a 10.000 se hace reaccionar con pesos equivalentes a alrededor de 1,1 a 12 gramo-moléculas de un poli-isocianato orgánico que tenga de 2 a 3 grupos isocianato, para formar un prepolímero de poliuretano líquido, libre de humedad; hacer reaccionar el referido prepolímero con agua, un catalizador de 20 reacción y por lo menos alrededor de 25% en peso, en base al prepolímero, de un aceite de silicona que tenga una viscosidad de aproximadamente 10 a 100 centistokes a 25° C., esten-

25

30

252824



le el aceite dispersado en uno de los reactivos; y desmenujar luego la mezcla resultante de la zona mezcladora hasta otra zona en la cual tiene lugar la conversión a espuma sólida de poliuretano.

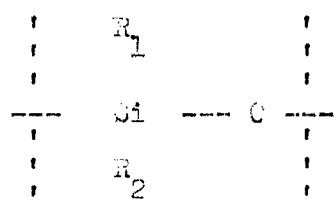
5 2ª.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el polialquilonó éter glicol tiene un peso molecular de casi 1500 a 5000.

10 3ª.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, en el cual pesos equivalentes a alrededor de 2 a 6 gramo-moléculas de poli-isocianato se hacen reaccionar con un peso equivalente a un gramo-molécula de polialquilonó éter glicol.

15 4ª.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, en el cual se une alrededor de 0,5 a 1, en peso de aceite de silicona en base al peso del prepolímero.

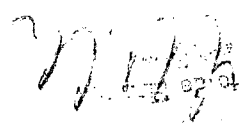
20 5ª.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, en el cual la viscosidad del aceite de silicona es de 50 a 500 centistokes a 25° C.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, en el cual el aceite de silicona tiene unidades repetidas de la siguiente estructura.



donde R y R₂ son radicales hidrocarburo de 1 a 6 átomos de carbono.

30 7ª.- Un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, en el cual el aceite de sili-


 Madrid, 22 OCT. 1959
 P. V.

quinta por una sola obra.
 20 con memoria somera de voluntades hojas escritas a ma-
 que se han superpuesto.
 representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines
 del y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
 de polímero.

15 118.- Un procedimiento para formar productos de copias
 almento de las relaciones 1 a 7.

de producido el elastómero según se genera con el proce-
 coada de alrededor de 10 a 1000 centímetros a 25° C. vien-
 coada de elástico, formando este aceite de glicerina una vis-
 10 terna según uniformes y relativamente finas, y que contiene
 101.- Un elastómero según de polímer-metano que
 de alrededor de 10 a 1000 centímetros a 25° C.

me, formando el elastómero según de glicerina una viscosidad
 de según finas y uniformes y que contiene aceite de glicero-
 92.- Un elastómero según de polímer-metano que tie-
 ciones que anteceden.

el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las relaciones
 93.- Un método de copias de polímero producido por
 como se detallan en el mismo.



22

252824

252824

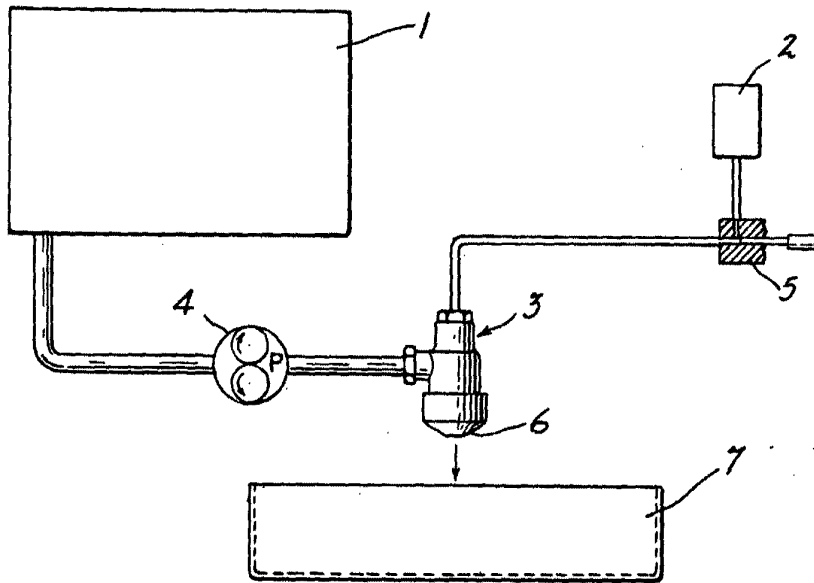


Fig. 1

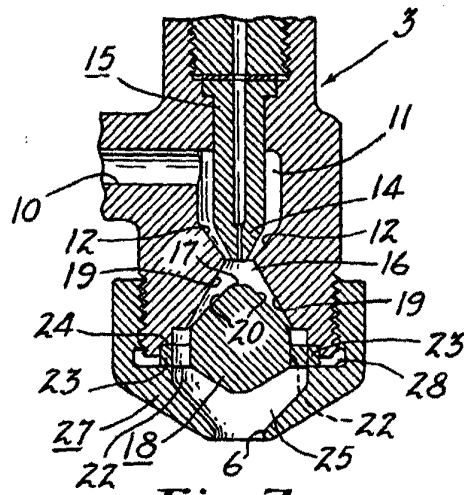


Fig. 2

[Handwritten signature]