

7 FVE 1950

254809

P.- 19.051

File 8419-B



254809

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE 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 PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIETER-URETANO "

---

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de productos cauchutosos de espuma de poliuretano, de la reacción entre polialquileno éter glicoles y poli-isocianatos orgánicos.

5. Hasta ahora, las espumas de poliéster-di-isocianato se han preparado haciendo reaccionar un poliéster alineal algo ramificado, con un di-isocianato y una pequeña cantidad de agua, o haciendo reaccionar un poliéster lineal con una mezcla de di- y tri-isocianatos y agua. Se usó un exceso de
10. di-isocianato, con respecto a la cantidad necesaria para

254809



reaccionar con el poliéster para formar el poliuretano, para reaccionar con el agua y para producir anhídrido carbónico para formar las celdas en el producto sólido.

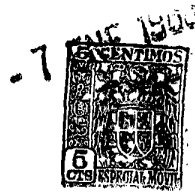
5. Por lo tanto, el di-isocianato se agregó tanto para llevar el poliéster a un elevado peso molecular, como para enlazar transversalmente el poliéster suficientemente y para proporcionar el anhídrido carbónico. Los polímeros lineales solos no cambiarán en general del estado líquido al estado sólido con rapidez suficiente para encerrar el gas CO<sub>2</sub> desprendido y formar así un producto de espuma conveniente. Por lo tanto, se necesitaba un material ramificador para encerrar y retener anhídrido carbónico gaseoso, con el fin de obtener un producto celular de espuma de poliuretano de poca densidad.
- 10.

15. Los polialquileno éter glicoles son por lo general de una viscosidad reducida y de naturaleza acuosa, de modo que resulta ventajoso formar un prepolímero viscoso pero derramable, del poliéter y el poli-isocianato, especialmente cuando ha de usarse una máquina de espuma comercial para preparar el producto de espuma.

20. Sin embargo, la formulación del prepolímero resulta en una mezcla heterogénea de muchos polímeros de poliuretano de bajo peso molecular, en un exceso de poli-isocianato, y las propiedades de las espumas resultantes no pueden repetirse ni gobernarse con facilidad. Ni el prepolímero ni el material de
25. espuma de poliuretano resultante es una composición relativamente definida y conocida, de manera que la repetición de resultados es difícil, y un equilibrio deseado de las propiedades generales de una espuma usada comercialmente, no puede pre-determinarse y producirse subsiguientemente con exactitud.

30. Además, la exotermia resultante de la formulación del prepolímero es grande y no puede predecirse, de modo que

254809



es probable que ocurra gelación durante la etapa de preparación del prepolímero y luego durante el almacenaje antes del tratamiento final, ya que el prepolímero es generalmente una mezcla heterogénea de polímeros de uretano de bajo peso molecular, con poca proporción de la mezcla constituida por un polímero de uretano de elevado peso molecular.

5.

Una finalidad de la presente invención es la de producir un prepolímero de polialquileno éter glicol-poli-isocianato con un peso molecular relativamente alto y un peso molecular más uniforme para la conversión subsiguiente en espumas de poliuretano mejoradas.

10.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que en la producción de espumas de poliuretano mediante la reacción de un poliéter poliol, un poli-isocianato, agua, un catalizador y un aceite de silicona, y opcionalmente un agente de enlace transversal, se obtienen espumas de propiedades físicas mejoradas mediante el empleo de un prepolímero preparado por reacción alternada durante por lo menos dos veces sucesivas, del poliéter poliol y el poli-isocianato, y que contiene grupos isocianato libre o poli-isocianato sin reaccionar. Así, puede hacerse reaccionar poliéterpolioliol con un exceso de poli-isocianato para obtener un prepolímero intermedio que tenga grupos NCO libre. Este producto intermedio puede hacerse reaccionar entonces con más poliéterpolioliol, con el fin de aumentar el peso molecular, y finalmente con poli-isocianato suficiente para reaccionar con los grupos OH disponibles y para proporcionar un prepolímero de poliéteruretano que tenga grupos NCO disponibles o libres para la reacción con H<sub>2</sub>O. Este procedimiento de formar unidades en el prepolímero puede continuarse durante 5 ó 6 veces, y hasta un número mayor de veces, para obtener un prepolímero que tenga el peso molecular y la exotermia deseados

15.

20.

25.

30.

254809



para la formación de espuma.

Se observa así que puede prepararse un prepolímero de composición definida y conocida. La mezcla de prepolímeros es homogénea en comparación con la mezcla heterogénea de prepolímeros de la técnica anterior, donde los polímeros son de un

5. peso molecular relativamente bajo, digamos de 2000 a 12.000, y el peso molecular no está distribuido de una manera uniforme. En contraste con ello, el prepolímero de alto peso molecular de la presente invención tiene una distribución uniforme de un
10. peso molecular generalmente mucho más alto, digamos de 15.000 a 20.000, o de hasta 60.000 o más.

La viscosidad de la mezcla del prepolímero generalmente puede oscilar entre 1.500 Cps (Brookfield) a 25° C. hasta 100.000 Cps., según los tipos de glicoles y di-isocianatos usados. Los prepolímeros de mayor viscosidad pueden necesitar ca-

15. lentar hasta 65° C-79° C., o alrededor de esas temperaturas, para permitir que fluyan mejor mientras se los bombea en una máquina comercial para fabricar espuma.

El poliéter glicol usado como materia prima en la presente invención puede usarse tal como se recibe, si esta razonablemente seco, o de preferencia puede pre-tratarse calentando hasta alrededor de los 100° C. bajo vacío con el fin de eliminar cualquier cantidad substancial de agua.

Los polialquileno glicoles tienen la fórmula general  $HO (RO)_n-H$ , donde R representa un radical alifático bivalente tal como metileno, etileno, propileno, butileno, isopropileno y/o isobutileno, o un radical hidrocarburo aromático tal como fenileno. Los radicales alifáticos o aromáticos pueden ser iguales o diferentes. El número entero representado por  $n$  es

25. tal, que el peso molecular medio del poliéter glicol es mayor

30.

254809



de 750. Se obtienen beneficios cuando el peso molecular es mayor de 750, y preferentemente alrededor de 2000 a 4000 ó 5000, aunque se obtienen productos mejorados cuando el peso molecular del poliéter glicol es de hasta 10.000.

5. Estos poliéter glicoles pueden prepararse mediante la polimerización o copolimerización de compuestos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno y epiclorohidrina, y por lo general son asequibles comercialmente.
10. Entre los isocianatos bifuncionales y polifuncionales que pueden emplearse, se encuentran los siguientes: di-isocianato de hexametileno; di-isocianato de tolueno; di-isocianato de fenileno; di-isocianato de 2,4-tolileno y di-isocianato de 2,6-tolileno, y las mezclas de cualesquiera de estos di-isocianatos.
15. En la preparación de estas espumas, un gramo-molécula de polialquileno éter glicol se hace reaccionar primeramente con entre 1,1 y 2,1 gramo-moléculas de un di-isocianato orgánico para proporcionar un poliuretano de peso molecular más alto, que contenga algunos grupos NCO libre. Puede haberse presentado también algún di-isocianato sin reaccionar.
20. La cantidad total de di-isocianato orgánico o mezcla de di- y tri-isocianatos, que se usa para formar una mezcla de prepolímeros con grupos isocianato libre y que contiene poliuretanos de elevado peso molecular para la subsiguiente conversión en espuma, es preferentemente de alrededor de 2 a 6 pesos gramo-moleculares equivalentes de poli-isocianato por peso gramo-moleculares equivalente de poliéter, aunque pueden usarse de 1,1 a 12 equivalentes.
25. Este prepolímero se mezcla entonces con una pequeña
- 30.

254809



cantidad de agua, un compuesto de enlace transversal que con-  
tenga una pluralidad de hidrógenos activos, si así se desea,  
y un catalizador. Con el fin de obtener ciertas ventajas de  
tratamiento cuando el prepolímero está formado de reactantes  
5 totalmente bifuncionales, el agente de enlace transversal de-  
be comprender un material polifuncional para encerrar CO<sub>2</sub>. La  
mezcla completa de estos ingredientes da lugar a una espuma  
flexible que presenta una mejor elasticidad, junto con mejores  
propiedades de envejecimiento con la humedad. La elasticidad  
10 no disminuye al exprimirse la espuma, de modo que esta últi-  
ma soporta bien las condiciones de flexión.

Son compuestos de enlace transversal representativo,  
que contienen una pluralidad de hidrógeno activos, los siguien-  
tes: polioles orgánicos, como ser trimetilol propano; glicerol;  
15 1,2,4-butanotriol; hexanotriol; "triol 230", que es el Beta  
etanol éter de 2 metil-, 2 metilol-, 4 metil-, 5 hidroxipen-  
tano; "Quadrol" que es N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil)  
etilenodiamina; y poliaminas tales como las triaminas y tetra-  
minas, incluyendo hexametileno tetramina y etileno diamina.

20 Las cantidades de agente de enlace transversal usa-  
do, pueden variar ampliamente, según la rigidez de la esponja  
que se desea. Cuando se emplea menos de 0,5 parte por cada  
100 partes en peso de reactantes orgánicos (poliéster más poli-  
isocianato) la espuma con frecuencia es demasiado blanda o  
25 insuficientemente curada para la mayoría de los fines. Por  
lo general, se emplea por lo menos de 1% a 5 ó 6% del total de  
poliéster e isocianato presente; a veces se emplea hasta 10%  
en algunas espumas rígidas y puede haber presente hasta 20%  
en ciertas espumas rígidas.

30 La cantidad de agua usada depende, en cierta medida,

254809



de las características de la espuma que se desea. Preferentemente la cantidad de agua usada debe ser de alrededor de 0,7 a 1,5% del peso del prepolímero, si bien en ciertos casos puede usarse apenas 0,5% y hasta 2,5%. Más de 5% de agua, causa una  
5 formación excesiva de enlaces de poliurea.

Como catalizadores representativos para uso en la reacción de poli-isocianato y poliéter, están las aminas terciarias, como ser los alquil amino alcoholes que tengan un grupo oxhidrilo libre en un átomo de carbono beta para el nitrógeno, de los cuales se prefieren el dibutil amino alcohol y la butil dietanol  
10 amina; las aminas terciarias alquílicas comunes, como ser trihexil amina, tributil amina o tripropil amina; las morfolinás tales como N-metil morfolina o N-octil morfolina y compuestos de piridina, como ser 4-piridina propanol y 4-n-amil piridina.  
15 Los compuestos órgano-metálicos, como ser los naftenatos y linoleatos, etc. de cobalto y níquel, son también catalizadores útiles. En general, las aminas terciarias alquílicas proporcionan una mayor aceleración que los amino alcoholes, las morfolinás o las piridinás. Para dar una aceleración  
20 más lenta, se prefieren mezclas de aminas terciarias alquílicas con morfolinás, amino alcoholes o compuestos de piridina.

La cantidad de catalizador que se emplea, es generalmente de alrededor de 0,5% a 2% del peso del prepolímero. Cuando la cantidad de catalizador es menor de 0,5%, especialmente cuando no hay presente una amina terciaria, la reacción  
25 es por lo general demasiado lenta para que resulte económica, y cuando se usa mucho más de 3 o 4% de catalizador, puede resultar un desperdicio de catalizador y un desmejoramiento de la calidad.

30 La presencia de cantidades sustanciales de uno o más a-

254809



ceites de silicona, es esencial para la preparación de espumas de poliéster-uretano comercialmente aceptables. Convenientemente, se emplean cantidades sustanciales de aceite de silicona para obtener una hinchazón satisfactoria y el gobierno del tamaño de las celdas, o para obtener poros de un tamaño uniforme.

Los poliéster uretanos requieren cantidades relativamente grandes de aceite de silicona, es decir por lo menos 0,1% del peso del polímero de poliéster e isocianato para aumentar la estabilidad del poliéster, y de 0,25% a 1% es mejor aún. Se ha usado hasta 2% en peso de aceite de silicona, en base al peso del prepolímero. La cantidad máxima la determina la economía. Una cantidad de alrededor de 0,5 a 1% provee a la espuma de poliéster-uretano resultante, de una excelente estructura celular, y se prefiere en general. Si bien se han incorporado cantidades sumamente pequeñas de aceites de silicona en poliéster uretanos, el efecto es bien diferente, ya que el aceite de silicona actúa solamente para regular el tamaño de los poros. Además, las espumas de poliéster uretano pueden producirse sin aceite de silicona alguno. Las cantidades que el aceite de silicona actúa solamente para regular el tamaño de los poros. Además, las espumas de poliéster uretano pueden producirse sin aceite de silicona alguno. Las cantidades que se usan en espumas de poliéster-uretano son de alrededor de 0,01% o menos aún, y las espumas de poliéster son extremadamente y adversamente sensibles a cantidades sustanciales de aceites de silicona.

Cuando los aparatos usados anteriormente para fabricar espuma de poliéster-uretano, se emplean para fabricar espuma de poliéster-uretano sin limpiar el aparato con disolvente, la espuma se aplasta sustancialmente, demostrando que el efecto del aceite de silicona en el poliéster uretano no es

254809



estabilizador, sino más bien eliminador de espuma. En las espumas de poliéter, el efecto de grandes cantidades de aceite de silicona es sorprendentemente opuesto, siendo el efecto el de estabilizar la espuma de poliéter-uretano y de permitir la formación de un artículo de poca densidad.

Los aceites de silicona que mejoran notablemente la estructura celular de las espumas de poliéter-uretano son los poliorganosiloxanos, como ser polialkil siloxanos líquidos, incluyendo polidimetil (preferido) y polidietil siloxanos, polidipropil siloxanos, polidihexil siloxanos y poliaryl siloxanos líquidos, incluyendo polidifenil siloxanos o poliaryl-alkil siloxanos mixtos, como ser polimetil-fenil siloxanos, o mezclas líquidas de uno o más de esos siloxanos.

La viscosidad del polímero de siloxano usado es importante. Los aceites de silicona de menor viscosidad son más efectivos y pueden usarse en cantidades menores para obtener los efectos de cantidades mayores de los aceites de silicona de mayor viscosidad. Se ha comprobado que los aceites de silicona que tengan una viscosidad dentro de los límites de aproximadamente 10 a 500 centistokes a 37,8 grados centígrados, proveen a las espumas resultantes, de la mejor estructura celular, así como también otras propiedades valiosas cuando se usan dentro de los límites más bajos especificados precedentemente. Los aceites de silicona de una viscosidad de alrededor de 10 a 100 centistokes, se emplean con frecuencia. En general, aquellos polímeros de siloxano que tengan una viscosidad menor de alrededor de 5 centistokes a 37,8°C, son inconvenientes. Aun cuando se necesitan cantidades mayores de aceites de silicona para los aceites de viscosidad más elevada, se presentan dificultades al mezclar, con viscosidades superiores

254809



a aproximadamente 1000 centistokes a 37,8° C. Aparentemente, estos polímeros de siloxano más viscosos no pueden ser dispersados suficientemente, salvo que se usen con algún disolvente para operar como reguladores efectivos del tamaño de los poros. Por otra parte, pequeñas cantidades de disolvente pueden crear dificultades en la formación de espuma, en razón de su alta presión de vapor.

Los ejemplos que siguen servirán para ilustrar la invención con mayor particularidad a las personas entendidas en la materia:

EJEMPLO I

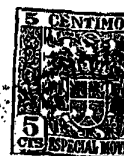
Este ejemplo ilustra las espumas mejoradas, preparadas por un método en el cual se hace un uretano que tenga unidades diferentes y exceso de poli-isocianato que se usa para proporcionar un prepolímero para fabricar la espuma mejorada de poliuretano.

Se prepara un prepolímero de acuerdo con la siguiente receta:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
20.	Polipropileno glicol (peso molecular, 2.000)	800 gramos (0,4 gr.-mol)
	Mezcla 80/20 de 2,4-y 2,6- tolueno di-isocianatos	140 gramos (0,8 " "
	Politetrametileno éter glicol (peso molecular, 2.600)	2080 gramos (0,8 " "
	Mezcla 80/20 de 2,4-y 2,6- tolueno di-isocianatos	840 gramos

Los 0,4 gramo-moléculas de polipropileno glicol y 0,8 gramo-molécula de la mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6- tolueno di-isocianatos, se mezclaron primeramente y se calentaron a una temperatura de 40 a 50° C durante una hora. Se agregaron luego los 2.080 gramos de politetrametileno éter glicol, y la mezcla resultante se hizo reaccionar a 40° C aproximadamente durante

254809



- media hora. Se agregaron luego los 840 gramos de la mezcla 80/2 de 2,4- y 2,6-tolueno di-isocianatos, y la mezcla resultante se calentó hasta los 100° C y se hizo reaccionar durante una hora. El contenido porcentual de NCO de la mezcla de prepolímeros resultantes era de 9,3, y la viscosidad era de 4.450 Cps. a 25° C.

El prepolímero resultante se hizo reaccionar luego para formar un material de espuma de poliéter-uretano de acuerdo con la siguiente receta:

10.                               75    gramos de prepolímero  
                                  0,8   "    de aceite de silicona (viscosidad  
  de 100 centistokes a 25° C)  
                                  0,5   gramo de trietilamina  
                                  1,6   gramos de agua

Las propiedades de la espuma resultante, que se curó de un día para otro a 80° C, se indican como sigue:

15.	<u>Propiedades</u>	<u>Espuma anterior de este ejemplo</u>	<u>Espuma de control</u>
	Densidad de la espuma	43,25 kg/m <sup>3</sup>	2,5
	Endurecimiento por compresión	6,5%	12
	Deflexión con 25% de compresión (64,5 cm <sup>2</sup> )	4,8	12
	Rebote, %	46	37

20.                               Cuando las propiedades de la espuma de este ejemplo se comparan con las de la espuma de control, se observa que la espuma de este ejemplo es sobresaliente. La espuma de control se preparó haciendo reaccionar 500 gramos de polipropileno éter glicol que tenía un peso molecular de 2.000, y 180 gramos de una mezcla de 80/20 partes de 2,4- y 2,6- tolueno di-isocianatos en una etapa. El prepolímero resultante se hizo reaccionar con agua, aceite de silicona y catalizador amina, tal como se ha indicado para la espuma novedosa de este ejemplo para preparar la espuma de control.

EJEMPLO II

30.                               Se formó un prepolímero de una manera similar a la

254809



que se ha descrito en el ejemplo I que antecede, de acuerdo, con la receta que sigue:

- 1) 300 gramos (0,15 gramo-molécula) de polipropileno éter glicol que tenía un peso molecular de 2.000 (PPG 2025)
- 2) 48 gramos (0,3 gramo-molécula) de meta fenileno diisocianato.
- 3) 600 gramos (0,3 gramo-molécula) PPG 2025
- 4) 48 gramos (0,3 gramo-molécula de meta fenileno diisocianato.
- 5) 600 gramos (0,3 gramo-molécula) PPG 2025
- 6) 500 gramos de una mezcla de 80/20 partes de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianatos.

10.

Los ingredientes marcados 1) y 2) se mezclaron y se hicieron reaccionar durante 45 minutos a una temperatura comenzando desde 35° C hasta 90° C al final del período de 45 minutos. El reactante (3) se agregó y la mezcla resultante se calentó durante media hora a 90° C. Luego, los demás ingredientes, o sea 4), 5) y 6) se agregaron alternadamente y se hicieron reaccionar durante períodos de media hora a 90° C. para formar un prepolímero que tenía varias unidades aromáticas y de poliéter. La viscosidad de la mezcla del prepolímero resultante, que era todavía líquido, era de 5.600 Cps. a 24° C. El prepolímero resultante se hizo reaccionar entonces con agua, un catalizador de reacción de amina terciaria y aceite de silicona de acuerdo con la siguiente receta:

15.

20.

25.

- 75 gramos de prepolímero
- 10 gotas de polidimetil siloxano que tenía una viscosidad de 500 centistokes a 25° C.
- 2 gramos de N-metil morfolina
- 1,5 gramos de agua.

La densidad de la espuma resultante era de 41,64Kg/m<sup>3</sup>. Las propiedades generales de la espuma eran sobresalientes, incluyendo un rebote de 46%.

30.

Si bien por lo general una espuma de poliuretano tal



254809

- como la espuma de control, necesita alrededor de 2 a 3 días para alcanzar un valor estabilizado de endurecimiento por compresión las espumas novedosas preparadas de acuerdo con los ejemplos I y II alcanzaron los valores deseados de endurecimiento por compresión en un tiempo breve, aún menor de 24 horas. Esta estabilización rápida del vapor de endurecimiento por compresión es ventajosa en operaciones de fábrica, ya que pueden eliminarse los largos períodos de almacenaje entre la preparación de las espumas y su conversión final en un artículo.
- 5.
10. Asimismo, las espumas preparadas con los prepolímeros de acuerdo con la presente invención, pueden cambiarse fácilmente con el fin de obtener una propiedad particular deseada, como ser una mayor flexión o un mejor comportamiento a baja temperatura. Aparentemente, por lo menos una parte de la mejora en las espumas resultantes hechas con estos prepolímeros, obedece a la a la exotermia menos vigorosa en la reacción final de formación de la espuma, ya que la exotermia durante cada etapa del proceso de formación es pequeña, y la reacción final de enlace transversal se gobierna con más facilidad y se elimina en gran parte la gelación prematura.
- 15.
20. En general, la estabilidad de las mezclas de prepolímero conocidas hasta ahora es pobre, resultando la gelación prematura en mezclas muy viscosas en uno a dos meses. Sin embargo, la viscosidad de los prepolímeros novedosos del Ejemplo II permaneció sin cambio aún después de 4 meses.
- 25.
30. Las espumas pueden prepararse mediante la mezcla rápida y común de los elementos componentes separados en una máquina comercial para formar espuma, en la cual el prepolímero se bombea a través de una boquilla a una velocidad gobernada. Una mezcla activadora que comprende agua, un catalizador de amina terciaria

254809



- y un aceite de silicona, se bombea también a una presión sumamente elevada a la boquilla, donde toma contacto con la corriente de prepolímero y se mezcla completamente con ella, debido a su gran velocidad. El agua puede introducirse también en la boquilla ya sea como un chorro por sí sola o en mezcla con el prepolímero. El catalizador puede introducirse en la boquilla en el componente prepolímero. La boquilla puede incluir un agitador destinado a asegurar una mezcla homogénea. Desde la boquilla, al material se deposita como una capa en un molde que puede ser movido de una manera continua con respecto a la boquilla, con el fin de proporcionar la capa deseada de reactantes viscosos sobre el fondo del mismo.
- 5.
- 10.

- Pueden prepararse también prepolímeros haciendo reaccionar polialquileno éter polioles con poli-isocianatos orgánicos en las proporciones de equivalentes gramo-moleculares apropiadas, usando las mismas relaciones de peso gramo-molecular equivalente que ya se han explicado en el caso de los glicoles. Pueden usarse poliéter glicoles en reacciones de etapas subsiguientes, para proveer una mayor latitud en la naturaleza de la cadena del prepolímero. Son materiales apropiados iniciales de polialquileno éter poliols, los productos de la condensación de un óxido alquilenico de preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, y un alcohol polihídrico de menos de 7 átomos de carbono y que tenga 3 a 6 grupos oxhidrilo, como ser glicerol, pentaeritritol, hexano triol-1,2,6 y trimetilol propano. Los poliéter polioles que tengan pesos moleculares de por lo menos 750 son de naturaleza ramificada y terminados con grupos oxhidrilo.
- 15.
- 20.
- 25.

- En general, los poliéter polioles ramificados con grupos terminales oxhidrilos primarios, son los que se prefieren. Los poliéter polioles ramificados con los grupos oxhidrilo ter-
- 30.

254809



- minales preferidos, pueden formarse condensando óxido de propileno y/o una mezcla de óxido de propileno y óxidos de etileno, con alrededor de un porcentaje de 0,1 a 10 gramo-moléculas en base a los óxidos de alquileo, de un alcohol polihídrico tal como glicerol, trimetilol propano y/o hexano triol-1,2,6. Al final de la condensación de lo que antecede, se condensa óxido de etileno con el producto resultante, para proporcionar grupos hidroxilo primario en los extremos de los ramales. Dos a cuatro gramo-moléculas, más o menos, de óxido de etileno o aún óxido de propileno-1,3 es por lo general conveniente para la reacción con el primer producto de condensación para proporcionar un poliéter ramificado con un número preferido de grupos oxhidrilo primario.

5. Por lo tanto, los polialquileo éter glicoles usados en los Ejemplos I y II pueden reemplazarse total o parcialmente por los polialquileo éter trioleso polioles.

10. Se ha comprobado que una cura a temperaturas superiores a las normales, como ser de alrededor de 70° C. a 110° C. durante un corto tiempo, es ventajosa después que la espuma ha subido al máximo. La expresión de los productos que tengan alquil amino, morfolina N-hidrocarburo substituído, y/o catalizadores de amina terciaria piridínica alquilo o alquil alcohol substituído en etapas intermedia durante el tratamiento o en cualquier momento después de haber pasado la etapa pegajosa, da el resultado sorprendente de aumentar mucho la resistencia de la espuma a envejecer con la humedad, particularmente cuando la expresión va seguida de cura adicional durante algunos minutos. Varias pasadas a través de rodillos exprimidores para romper la estructura de burbujas y eliminar gas encerrado, proporcionan una mejora muy grande.

254809



5. Las espumas o esponjas preparadas de acuerdo con la enseñanzas de la presente invención, pueden usarse en la fabricación de almohadones para muebles, colchones almoadas, protectores contra capotaje, dispositivos de limpieza, bases para alfombras, aislación de sonido, aislación térmica, aplicaciones espumadas en posición (mamparas, paneles de puertas y paneles de paredes) grupos de caños inaccesibles y amortiguadores para embalaje.

10. Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 8 de Enero de 1.959, bajo el N° 785.580, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15.

- N O T A -

20. Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25. 1º.- Un método para preparar una espuma de poliéter uretano mediante la reacción de prepolímero de poliéter-uretano y agua, en presencia de un catalizador y un aceite de silicona, y opcionalmente un agente de enlace transversal, caracterizado por el hecho de que el referido prepolímero se forma haciendo reaccionar alternadamente durante por lo menos dos veces sucesivas, un poliéterpoliol y un poli-isocianato para obtener un prepolímero que tenga grupos éter alternados enlazados a través de grupos uretano y que contenga exceso

30.

254809



de grupos isocianato para la reacción con el agua.

5. 2º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el referido prepolímero tiene un peso molecular de 15.000 a 60.000 y una viscosidad de 1500 a 100.000 Cps. (Brookfield) a 25º C.
10. 3º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el agua se emplea en una cantidad de 0,5 a 2,5 % en peso del prepolímero; el catalizador se usa en una cantidad de alrededor de 0,5 a 2 % del peso del prepolímero, y el aceite de silicona se emplea en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso del prepolímero y se elige del grupo que consiste en poli-dialkil, diaril- y -dialkil aril-siloxanos que tengan una viscosidad de alrededor de 10 a 1000 centistokes a 37,8º C.
15. 4º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual el poliéter poliol y el poli-isocianato se hacen reaccionar alternadamente de dos a tres veces sucesivas, y la relación gramo-molecular entre el poliol y el poli-isocianato es de 1:2 a 1:6 aproximadamente.
20. 5º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual el poli-isocianato es un di-isocianato aromático.
- 6º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el poliéterpoliol es un polialquileno éter poliol que tiene de 3 a 6 grupos oxhidrilo.
25. 7º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el poliéter poliol es un polialquileno éter glicol que tiene un peso molecular de entre 750 y 10.000.
30. 8º.- Un método para preparar un prepolímero de poliéter-uretano, que comprende hacer reaccionar alternadamente por lo menos dos veces sucesivas un poliéter poliol y un poli-isocianato, para obtener un prepolímero que tenga grupos éter alternados enlazados a través de grupos uretano y que contenga un



254809 - 1

exceso de grupos isocianato.

5. 9º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el poliéter polioliol y el poli-isocianato se hacen reaccionar de modo de formar un prepolímero que tenga un peso molecular de 15.000 a 60.000, y una viscosidad de entre 1500 y 100.000 Cps. (Brookfield).

10º.- Un método, de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en el cual el poliéter polioliol y el poli-isocianato se hacen reaccionar alternadamente de 2 a 3 veces sucesivas.

10. 11º.- Un método, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el cual el poli-isocianato es un di-isocianato aromático.

15. 12º.- Un método, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el cual el poliéter polioliol es un polialquileno éter polioliol que tiene de 3 a 6 grupos oxhidrilo.

13º.- Un método, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el cual el poliéter polioliol es un polialquileno éter glicol que tiene un peso molecular de entre 750 y 10.000.

20. 14º.- Un método para preparar una espuma de polieteruretano.

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

25. Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 7 ENE 1960

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,

AC/ *[Signature]*