



P.- 21.014

File 8641-B

266468

266468

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 11 de Abril de 1.961, con el número 266.468

en

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 DE FABRICAR POLIURETANOS"

Este invento se refiere a poliuretanos y a métodos de preparación de los mismos. Más en particular, se refiere a polieteruretanos, en especial, productos o composiciones de polieteruretanos flexibles, celulares o esponjosas, y a métodos para la preparación de las mismas.

Se ha observado que, durante la preparación de los polieteruretanos en grandes masas, los centros de los materiales se vuelven desmenuzables (se rompen fácilmente en pequeños trozos) y se decoloran durante el proceso de curado y después del envejecimiento por el calor. Esto ha sido particularmente observable en la fabricación de espumas, por ejemplo, las espumas

263468



flexibles de polieteruretanos, mediante un procedimiento "de un golpe", en el que todos los materiales se mezclan conjuntamente de una vez y, a continuación, se forma la espuma, en particular, cuando se utilizan ciertos catalizadores. No se sabe exactamente la causa que provoca la degradación de estas espumas, aunque puede ser debida al hecho de que el calor necesario para provocar la reacción más el calor exotérmico de la reacción da lugar a la degradación del material; posiblemente debido al catalizador, productos de descomposición del catalizador y/o al oxígeno. Puesto que las masas celulares producidas actúan por sí mismas como aislantes, una gran parte del calor queda retenido durante un período considerable de tiempo, que puede facilitar esta degradación. Aunque las espumas sean, por otra parte, inicialmente satisfactorias, pueden degradarse gravemente cuando se calientan durante períodos dilatados de tiempo. Así, sería muy conveniente conseguir un procedimiento o método mediante el cual pudiera evitarse la degradación de los poliuretanos durante el curado y envejecimiento, de forma que se obtengan productos que no se desmenucen ni se decoloren después del curado y envejecimiento por el calor.

Un objeto del presente invento, es, por tanto, proporcionar un método para la fabricación de un polieteruretano que presente resistencia mejorada a la degradación por el calor, por ejemplo, un método para fabricar un producto celular o espuma flexible de polieteruretano, particularmente, mediante el procedimiento "de un golpe", que presenta propiedades de envejecimiento por el calor seco mejoradas y está exento del desmenuzamiento y decoloración, y conseguir un polieteruretano que tenga una elevada resistencia a la degrada-



266468

ción por el calor, de modo que la vida normal de servicio del producto se prolonga, por ejemplo, una espuma flexible de polieteruretano, composición celular y/o producto, en la que el centro de la espuma no sea desmenuzable y se halle prácticamente libre de una decoloración excesiva después del curado y que presente poca o ninguna degradación después de un envejecimiento dilatado por el calor seco.

Estos y otros objetos y ventajas del presente invento serán evidentes para los prácticos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y ejemplos.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que una pequeña cantidad de una forma combinada de un metal divalente del grupo IVb actúa como catalizador eficaz para la preparación de espumas de poliuretano mientras que, al mismo tiempo, protege al poliuretano contra la degradación por el calor y similar.

Los catalizadores del presente invento, que se discutirán con más detalle aquí en lo que sigue, evitan la adición de antidegradantes u otros materiales para evitar el deterioro debido al envejecimiento por el calor seco. Los catalizadores de este invento son de utilidad para la preparación de espumas de poliuretano, tanto si se emplea una técnica de prepolimerización o un proceso "de un golpe". Su utilidad es más pronunciada, sin embargo, para la fabricación de espumas de poliuretano "de un golpe", ya que el problema de la degradación por el calor no es tan grave en la preparación de espumas de poliuretano mediante la técnica de prepolimerización.

En general, la técnica de prepolimerización supone una reacción previa del polioliol y del isocianato, quizás con



266468

la adición de triol, formando un prepolímero de peso molecular considerable. Este prepolímero es relativamente estable y puede transportarse desde el lugar de fabricación a la operación de manufactura en la que se forma la espuma. Al prepolímero se le pueden agregar otros materiales que contengan grupos hidroxilo adicionales para aumentar el entrecruzamiento y agentes espumantes, por ejemplo, agua y/o alcanos clorados y fluorados y el catalizador que, de acuerdo con este invento, es tal que contenga una forma combinada de un metal divalente del grupo IVb. La combinación de ingredientes que acaba de describirse hará que el material forme una espuma de modo espontáneo. Este procedimiento, que acaba de describirse, en general, es normalmente el que se emplea, de preferencia, para la formación de espumas de tipo rígido, en contraste con las espumas de tipo flexible o elástico, que se producen más convenientemente mediante el catalizador del presente invento empleando la técnica "de un golpe". En esta técnica, los ingredientes, formados por polioliol, isocianato, agua y catalizador, se mezclan conjuntamente, con lo cual tiene lugar espontáneamente la formación de espuma. Puede observarse que en un cierto sentido el procedimiento "de un golpe" es una reacción más rigurosa y enérgica, en la que el crecimiento del polímero y la formación de la espuma tienen lugar simultáneamente, mientras que en la técnica de prepolimerización, una parte apreciable del crecimiento del polímero se logra mediante la formación del prepolímero.

Las espumas de poliuretano, fabricadas de acuerdo con el presente invento, son superiores a las espumas conocidas hasta ahora, ya que no presentan el desmenuzamiento después del curado ni del envejecimiento, ni siquiera después del envejecimiento a temperaturas elevadas. Por ejemplo, se ha descubierto



que las espumas conocidas hasta ahora, producidas utilizando el catalizador tipo amínico ordinario y el catalizador organo-metálico tetravalente, se ha encontrado casi universalmente que sufren el deterioro y degradación, en particular, en la parte central de la espuma, en donde es máximo el desarrollo de calor durante la reacción exotérmica de la formación de la espuma o se provoca por exposición posterior a temperaturas elevadas. Según se indica aquí en lo que sigue, este deterioro o degradación es evidente por la excesiva decoloración y fragilidad de las zonas desmenuzadas. Es evidente que esto no es nada conveniente desde el punto de vista de su aspecto y todavía menos conveniente cuando se emplee como material de almohadillado. Las zonas de naturaleza quebradiza o desmenuzable, afectan, desde luego, a la elasticidad de la espuma e, incluso, conducen a un curvado y hundimiento eventual de la almohada en la que tiene lugar el fenómeno. Las espumas producidas de acuerdo con el invento, por otra parte, pueden soportar temperaturas de 110-140° C y superiores durante muchos días sin muestras de deterioro ni degradación. Aunque el material de almohadillado no se utiliza normalmente a estas temperaturas, este ensayo sirve para determinar la estabilidad a largo plazo del producto en condiciones aceleradas.

El catalizador de este invento se ha encontrado que es de utilidad para la fabricación de todos los tipos de poliuretanos, incluyendo las espumas rígidas y semirrígidas, poliuretanos termoestables y termoplásticos y, asimismo, poliuretanos elastómeros sólidos, que actúan en estos materiales catalizando la reacción del uretano mientras que, al mismo tiempo, desempeñan una función estabilizante frente a la degradación por el calor. Estos catalizadores son, asimismo, de utilidad en sistemas uretánicos que utilicen una mayor cantidad de un po-

266468



poliuretano que contenga una cantidad mayor de uniones eter en comparación con las uniones ester.

5 Los catalizadores del presente invento pueden definirse del modo más sencillo como materiales que contengan un metal divalente del grupo IVb en forma combinada, por ejemplo, en forma de sales, compuestos salinos, complejos y similares. Para el objeto de esta descripción, todos ellos se designarán como sales.

10 Una de las formas del catalizador de este invento la constituyen las sales de ácidos carboxílicos de los metales divalentes del grupo IVb.

Los metales del grupo IVb comprenden: germanio, estaño y plomo, de acuerdo con "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", por Emeleus y Anderson (1954), Van Nostrand Press.

15 Mediante el término sal de ácido carboxílico, se indican sales de ácidos, como el acético, propiónico, butírico, valeriánico, caproico, enántico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, erúcico, linoleico, linolénico, oxálico, melónico, 20 succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, benzoico, benzoico sustituido, ftálico, etc.

25 El término ácido carboxílico, según se indica en esta descripción, comprende los ácidos sustituidos y mezclas de ácidos, siempre que funcionen como ácidos y sean capaces de formar sales, o compuestos salinos, con los metales del grupo IVb.

30 Por lo que se refiere a los ácidos monocarboxílicos, son convenientes aquellos que tengan más de 4 átomos de carbono, debido a su disponibilidad y bajo coste. De los ácidos



266468

benzoicos sustituidos, se prefieren los ácidos benzoicos hidroxí-sustituidos, por ejemplo, los ácidos salicílicos. Las sales de ácidos carboxílicos de los metales divalentes del grupo IVb pueden prepararse por una variedad de métodos conocidos en la práctica. El salicilato de plomo, por ejemplo, puede prepararse tratando una suspensión de óxido de plomo (223 g), agua (1,2 litros) y acetato de plomo (0,5 g), con ácidos salicílico pulverizado hasta que se alcanza un pH de 4,4, seguido de filtración y secado. Véase la patente de los EE.UU. nº 2.410.977. El salicilato de plomo se vende, asimismo, por la National Lead Company, con el nombre comercial de "Normasal". El octanoato estannoso, una sal del ácido caprílico con un metal del grupo IVb, se forma convenientemente combinando óxido de estaño y ácido caprílico, calentando y secando para eliminar la humedad. Se halla disponible comercialmente también por la Metal & Thermit Corporation, y se vende por ellos con el nombre comercial T-9.

Los ácidos nafténicos son ácidos carboxílicos comprendidos dentro de los límites de este invento aunque no sean completamente puros. Los ácidos nafténicos se derivan de la destilación del petróleo bruto. Las sales de metales divalentes del grupo IVb de estos ácidos presentan características estabilizantes frente al calor con respecto a las espumas de poliuretano y son catalizadores del presente invento.

El naftenato de plomo, que es una sal de un metal del grupo IVb particularmente preferida, se halla disponible comercialmente por la Harshaw Chemical Company, y se vende con el nombre comercial de "Lead Uversal".



5

Otra forma de catalizador, que incluye un metal divalente del grupo IVb en forma combinada, son los derivados de las betadiconas. Estos materiales, en su forma enólica, pueden tener el átomo de hidrógeno del grupo hidróxilo sustituido por un metal divalente del grupo IVb, dando un producto complejo, en el que el metal está coordinado. Son ejemplos de las betadiconas, la acetilacetona y el ester acetoacético, etc.

10

Estos materiales salinos pueden prepararse por el procedimiento descrito con más detalle en "Inorganic Synthesis", Vol. II, por W.C. Fernelius, (1946).

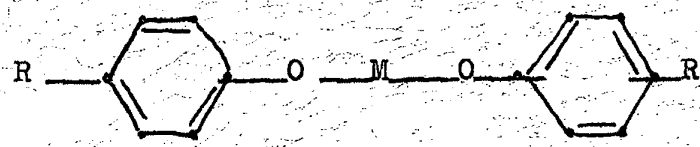
15

Otro catalizador salino, que quizá se designa más correctamente como complejo, está representado por los compuestos que son derivados de alcohol-acetilacetatos de un metal del grupo IVb. Estos complejos del metal del Grupo IVb pueden prepararse haciendo reaccionar el ester acetoacético con el carburo apropiado de un metal divalente del Grupo IVb. Véase "Organic Chemistry", por Frank Whitmore, 2ª edición, Van Nostrand Press, (1951).

20

Otro grupo de materiales salinos que tienen utilidad como catalizadores de este invento son los fenatos de los metales divalentes del grupo IVb. Estos tienen la fórmula:

25



En donde M representa el metal divalente del Grupo IVb y R representa un sustituyente alcohol o hidrógeno, R puede ser igual o diferente.

30

La sal del metal divalente del Grupo IVb se uti-

-8-

286468



liza en una pequeña cantidad en peso en comparación con el polioli, según sea necesaria para catalizar la reacción entre el poli-isocianato y polioli(es) y para evitar la degradación por el calor seco. Aunque las cantidades pueden variar dentro de un intervalo relativamente amplio, dependiendo del peso molecular del catalizador y/o polioli, el empleo de grandes cantidades es antieconómico, y puede contribuir a alterar las propiedades físicas deseadas en el poliuretano resultante. En general, se utiliza desde 0,05 a 3,0% en peso, aproximadamente, de la sal del metal divalente del Grupo IVb, referido al peso del polioli presente.

El catalizador formado por una sal de un metal divalente del grupo IVb se agrega, bien al polieter o, bien, a un polieter modificado con isocianato (un prepolímero). Puede añadirse, asimismo, al isocianato siempre que no se halle presente ninguno de los otros productos reaccionantes, o, bien, a los otros ingredientes antes de la reacción de formación del poliuretano. Sin embargo, puede añadirse a todos los ingredientes de una vez. Esto es especialmente conveniente en el procedimiento "de un golpe", en el que todos los materiales que forman el poliuretano se mezclan conjuntamente de una vez.

Los productos del presente invento pueden ser sólidos, porosos, flexibles, rígidos o semirrígidos. El grado de flexibilidad, rigidez y/o porosidad depende del grado de carácter lineal o ramificado del polieter o poli-isocianatos y de si se emplean o no agentes de formación de espuma.

De acuerdo con una forma particular de realización del presente invento, se utiliza, de preferencia, en la formación de las espumas de poliuretanos una combinación de catalizadores. La combinación de catalizadores particularmente pre-



ferida comprende una amina terciaria, un naftenato de un metal divalente del Grupo IVb y otra sal metálica divalente del Grupo IVb. Las aminas terciarias se describen, de modo más completo, más adelante. Se ha descubierto que esta combinación de catalizadores es más conveniente en la técnica "de un golpe", permitiendo la producción de espumas de densidad extraordinariamente baja, por ejemplo, de, aproximadamente, $0,024 \text{ g/cm}^3$ e inferior.

Se supone que el naftenato de un metal divalente del Grupo IVb es un catalizador extraordinariamente rápido del crecimiento del polímero, y efectivamente es mucho más rápido que el catalizador tipo amina. Al mismo tiempo, cataliza, junto con el catalizador amínico, la reacción del isocianato ($\text{NCO-H}_2\text{O}$), produciendo CO_2 gaseoso, que forma las células y dilata la masa. Se ha encontrado que esta función extraordinariamente activa del naftenato del metal del Grupo IVb, con respecto al crecimiento del polímero, produce la gelificación o congelación del polímero en el momento más oportuno del desarrollo de la espuma, por la expansión del CO_2 gaseoso. Aunque no se ha demostrado hasta ahora, se supone que el momento de la gelificación es extraordinariamente crítico. Es especialmente importante para la producción de espumas de baja densidad.

Si la gelificación del polímero no tiene lugar en el momento apropiado durante el transcurso de la expansión de la espuma, la espuma resultante puede ser deficiente en diversos aspectos. Así, si la gelificación es prematura, la espuma será más densa y tendrá tendencia a ser menos elástica. La espuma tendrá, a simismo, una gran proporción de celdillas cerradas, lo que da lugar a una contracción perjudicial. Si la gelifica-



266468

5 ción se retrasa, la espuma tendrá tendencia a deshacerse e, incluso, si se forma, será de tamaño celular y características irregulares. Para alcanzar las propiedades óptimas de la espuma y la máxima facilidad de tratamiento y producción, se prefiere un sistema catalizador de tres componentes, compuesto por una amina terciaria, naftenato de plomo y octanoato estannoso. En general, para preparar productos espumosos, se emplean polímeros de cadena ramificada o una mayor cantidad de dichos polímeros.

10 Los polieter polioles (polialcohleneter-glicoles), empleados en la práctica del presente invento, pueden obtenerse a partir de óxidos de alcohileno, oxetanos sustituidos, glicoles, éteres heterocíclicos y otros materiales por polimerización, copolimerización y procedimientos análogos. Por ejemplo, el tetrahidrofurano puede polimerizarse en presencia de cantidades catalíticas de ácido fluorosulfónico, dando el politetrametilen-eter-glicol, que tiene la fórmula $HO(-CH_2 -CH_2 -CH_2 -CH_2 -O-)nH$, en donde n es un número entero. Los glicoles pueden también polimerizarse en presencia de ácidos minerales, ácido sulfónico o tierra de Batán. Para la preparación de estos polialcohleneter-glicoles, pueden utilizarse, además, otros métodos que son conocidos por los especialistas en la materia. Los polialcohleneter-glicoles lineales tienen, al menos, tres átomos de carbono en sus grupos alcohileno, y pueden tener un número tan elevado como 8 ó más átomos de carbono en sus grupos alcohileno. Ejemplos útiles de polieter-glicoles son el polipropilen-eter-glicol, polietilen-propilen-eter-glicol, politetrametilen-eter-glicol, polipentametilen-eter-glicol, polihexametilen-eter-glicol, poli-1,6-octametilen-eter-glicol y análogos y mezclas de los mismos.

15

20

25

30



266488

Los polieterpolioles de cadena ramificada pueden obtenerse haciendo reaccionar glicoles u óxidos de alcoholeno o mezclas de los mismos y análogos con materiales, como la sacarosa, sorbita, copolímeros de estireno-alcohol vinílico, hexanotriol, pentaeritrita, glicerina, floroglucina, trimetilolfenol, trimetilolbenceno, trimetilolpropano y similares. Para preparar espumas que sean rígidas, se prefiere, generalmente, emplear los polieter-polioles de bajo peso molecular y cadena ramificada, mientras que para obtener materiales flexibles se prefiere emplear los polioles de peso molecular elevado y cadena ramificada.

El peso molecular medio de los polieter-polioles puede variar desde 175 a 6500 o más. Cuando se preparan polieteruretanos, en forma de espumas flexibles, se prefiere emplear polieteres de cadena ramificada que tengan un peso molecular medio desde unos 600 a 6000, aproximadamente, y, al menos, tres grupos hidroxilo reactivos. Pueden utilizarse también mezclas de glicoles y polioles.

En algunas formulaciones de poliuretanos no es necesario emplear materiales para el entrecruzamiento. Sin embargo, cuando se emplean, deben contener de 2 a 8 o más radicales hidroxilo reactivos. Su peso molecular puede ser bajo o puede ser tan elevado como los polieteres descritos aquí anteriormente que pueden utilizarse y que son muy ramificados, por ejemplo, un producto de reacción de glicerina y óxido de propileno o hexanotriol y óxido de propileno y los otros polieter-polioles, citados anteriormente. Entre otros materiales que pueden utilizarse también como polioles de entrecruzamiento se encuentran la pentaeritrita, glicol, glicerina, trimetilol-propano, feniltrimetilol-metano, 1,2,4-butanotriol, 1,1,1-

266468



5 trimetilolhexano, monooleato, pentaeritrita, 1,4-butanodiol, 1,2,6-hexanotriol, N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil)-etilendiamina, "Hyprose SP-80" (el producto de reacción de saca-rosa con 8 equivalentes de óxido de propileno, dando un compuesto que tienen 36 átomos de carbono y 8 grupos hidroxilo reactivos -Dow Chemical Company) y similares. Son utilizables mezclas de estos materiales.

10 Los poliéteres deben contener, por lo menos, 3 átomos de carbono entre las uniones eter, para evitar la sensibilidad al agua. Sin embargo, los enlaces etilénicos pueden emplearse siempre que una cantidad considerable de los otros enlaces contenga 3 ó más átomos de carbono. Aunque pueden utilizarse polioles y poliéteres no saturados, se prefiere utilizar materiales que sean saturados o esencialmente saturados. Los poliéteres deben estar, asimismo, prácticamente o esencialmente terminados por hidroxilos. Por otra parte, se prefiere que los grupos OH sean primarios o secundarios y es preferible, incluso, que los grupos OH de los poliéteres y agentes de entrecruzamiento sean grupos OH primarios para mejorar la estabilidad al calor.

20 Según se indicó aquí anteriormente, pueden utilizarse con los poliéteres pequeñas cantidades de poliesteres o poliester-polioles, siempre que el poliuretano o mezcla de poliuretanos resultantes contenga una gran cantidad o una cantidad predominante de uniones eter en comparación con las uniones ester y de forma que el poliuretano se considere como un polieter-uretano. Los poliésteres deben ser esencialmente o considerablemente lineales y terminados por hidroxilos, deben tener un peso molecular medio desde 600 a 3000, aproximadamente, o más, y deben tener un índice de

25

30



266468

acidez menor de 10 y, de preferencia, menor de 3. El poliéster se prepara, normalmente, por esterificación, al menos de un ácido dibásico alifático, o un anhídrido del mismo, por lo menos con un glicol. Se utilizan proporciones de más de un mol de glicol a ácido, con objeto de obtener cadenas que contengan un número predominante de grupos hidroxilo terminales. Los ácidos utilizados para preparar los poliésteres lineales son, generalmente, ácidos alifáticos dicarboxílicos, que tengan la fórmula HOOC-R-COOH , siendo R un radical alcohileno que tenga de 2 a 8 átomos de carbono. De preferencia, estos ácidos tienen la fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x \text{COOH}$, en donde x es un número de 3 a 8. Pueden utilizarse, asimismo, los anhídridos de los ácidos. Pueden emplearse mezclas de los ácidos y de sus anhídridos. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos el adípico, succínico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico. Los glicoles utilizados para preparar esterres lineales contienen, generalmente, de 4 a 10 átomos de carbono. De preferencia, para la preparación de poliésteres lineales los glicoles tienen la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_y \text{OH}$, en donde y es un número de 4 a 8. Pueden emplearse mezclas de glicoles y son ejemplos de glicoles utilizables el butanodiol-1,4, hexametilendiol-1,6, octametilendiol-1,8 y similares. Los poliésteres pueden obtenerse, asimismo, por transesterificación y por otros procedimientos. Pueden emplearse mezclas de poliésteres.

Cuando se deseen poliésteres de cadena ramificada, pueden obtenerse mediante la reacción de polioles, como la glicerina, hexanotrio, pentaeritrita y similares, con ácidos dicarboxílicos y otros ácidos policarboxílicos.

El poliéster puede, asimismo, obtenerse con pequeñas

-14-

266468



cantidades de diaminas o aminoalcoholes, lo que da lugar al poliester con un pequeño número de uniones amídicas y terminaciones amínicas. Sin embargo, las diaminas o aminoalcoholes deben utilizarse en la cantidad de 25 moles por ciento o menos, de modo que el poliester contenga preponderancia de uniones ester y una pequeña cantidad de uniones amídicas y se considere que es un poliester.

Pueden utilizarse, asimismo, en pequeñas cantidades los glicéridos del ácido ricinoleico, aceite de ricino, resinas alquílicas, etc.

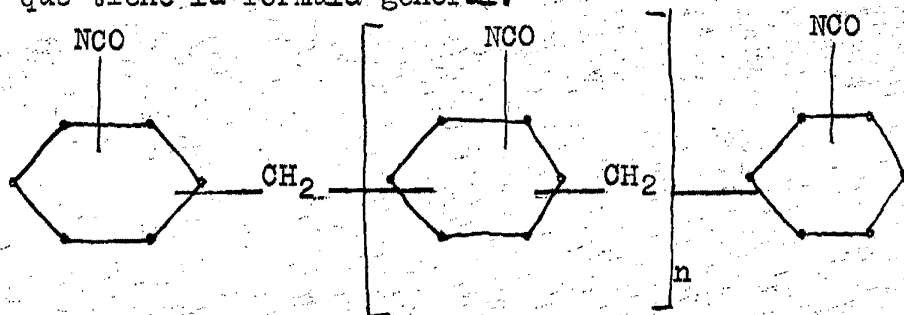
Se prefiere que el poliester, cuando se utilice, contenga un número considerable de uniones carbonadas, al menos 3 átomos de carbono, entre las uniones ester, que sea saturado y que contenga terminaciones OH primarias o secundarias, de preferencia, terminaciones OH primarias. En lugar de utilizar mezclas de poliésteres y poliéteres, estos materiales o mezclas de ácidos dicarboxílicos y polieter-glicoles y similares pueden hacerse reaccionar, formando una mezcla polieter-ester-poliol, que contenga una cantidad mayor o predominante de uniones ester en comparación con las uniones ester. Pueden utilizarse en la práctica del presente invento mezclas de los diferentes polioles aquí descritos, por ejemplo, poliéteres, polieter-ésteres, poliéteres-poliésteres y polioles como agentes de entrecruzamiento.

Si los poliéteres, poliésteres y polioles son impuros o contienen trazas de catalizadores, etc., que tendrían tendencia a acelerar su reacción con poliisocianatos, cuando no se precisen reacciones rápidas pueden lavarse o tratarse de otro modo para reducir esta actividad. Los poliisocianatos pueden recristalizarse o destilarse para purificarlos.

286468



El poli-isocianato utilizado en la práctica del presente invento puede ser cualquier poli-isocianato que tenga 2, 3 ó más grupos isocianato funcionales o reactivos. Pueden ser compuestos aromáticos, alifáticos o alifático-aromáticos. Son ejemplos de poli-isocianatos de utilidad que pueden emplearse el tolileno-di-isocianato, p,p'-di-isocianato-difenilmetano, dimetil-di-fenilmetano-di-isocianato, bitolileno-di-isocianato, dibencil-di-isocianato, duren-di-isocianato (2,3,5,6-tetrametilparafenileno-di-isocianato), difenil-dimetilmetano-di-isocianato, hexametileno-di-isocianato, naftaleno-1,5-di-isocianato, naftaleno-tri-isocianato, diclorodifenilmetano-di-isocianato, metafenileno-di-isocianato, parafenileno-di-isocianato, difenilenoéter-di-isocianato y poliaril-poli-isocianato, como, por ejemplo, "PAPI" (The Carwin Company, North Haven, Conn.), que tiene la fórmula general:



En la que n tiene un valor medio de 1. Pueden emplearse todavía otros poliisocianatos. Pueden utilizarse mezclas de los poli-isocianatos, por ejemplo, una mezcla 80-20 ó 65-35 de 2,4- y 2,6-tolileno-di-isocianatos u otras mezclas de poli-isocianatos. Un tipo preferido de di-isocianatos utilizable, que comprende los tolileno-di-isocianatos, tiene la fórmula general:



266468



en la que R se elige del grupo que consta de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, amilo, hexilo y los otros radicales alcohilo de peso molecular inferior.

5 Las cantidades empleadas de poliéteres, agente de entrecruzamiento (si se emplea), mezcla polieter-poliester y poli-isocianato dependen del grado deseado de extensión de la cadena y de entrecruzamiento, así como del tipo de poli-
10 liol o de poliisocianato utilizado y del tipo final del producto deseado y de sus propiedades. En general, en la práctica del presente invento, pueden emplearse de 0,5 a 12 equivalentes de isocianato por equivalente de hidroxilo del polieter o hidroxilo del polieter-poliester (mezclados) y de 0,05 a 5 equivalentes, aproximadamente, de hidroxilo del poli-
15 liol de entrecruzamiento por equivalente de hidroxilo del polieter o hidroxilo del polieter-ester (mezclados). El producto del presente invento puede contener grupos hidroxilo residuales o grupos isocianato o, bien, los reaccionantes pueden estar tan equilibrados que el producto final no con-
20 tenga esencialmente grupos isocianato y/o hidroxilo sin reaccionar. En algunos casos se obtiene un producto que contiene grupos isocianato residuales para tener la ventaja de un curado posterior, cuando se desee.

25 Puede agregarse a la mezcla de reacción una pequeña cantidad de agua (entre 0,5 y 5,0% en peso, aproximadamente, referido al peso de polioliol presente) como agente formador de la espuma. Puede mezclarse con los otros reaccionantes al mismo tiempo en un procedimiento de formación de espumas en un solo paso. El agua puede añadirse primero al polieter o polieter-ester, pero también puede introducirse
30 en la boquilla de formación de espumas al mismo tiempo que

266468



los otros ingredientes. Si se ha de preparar un prepolí-
ro, es conveniente que los reaccionantes se encuentren esen-
cialmente anhidros para evitar la formación de grupos urea,
de manera que, en este caso, el agua debe añadirse aproxi-
5 madamente en el momento de la formación de espuma. Como agen-
te formador de espumas, puede utilizarse el hidruro de litio
y aluminio con agua. En lugar del agua o de materiales acti-
vados con el agua, pueden emplearse otros agentes formadores
de espuma, como, por ejemplo, los fluoro- ó clor-fluoro-alea-
10 nos (los "Freones"), hidrocarburos gaseosos licuados, como
el metano, etano y similares. Pueden utilizarse mezclas de
gases licuados. Pueden utilizarse, asimismo, mezclas de agua
y de los "Freones". El material orgánico líquido formador
de espuma puede utilizarse en una cantidad desde 2 a 40%,
15 aproximadamente, de preferencia, de 9 a 30% en peso, referi-
do al peso total de los materiales formadores del poliuretano.

Quando se añade agua a la mezcla de reacción del
uretano para llevar a cabo la formación de espumas, es con-
veniente, aunque no absolutamente necesario, emplear, a si-
20 mismo, catalizadores amínicos para facilitar la reacción en-
tre los radicales isocianato y los hidroxilos del agua. Son
catalizadores amínicos utilizables las aminas terciarias, por
ejemplo, trietilamina, 4-n-amilpiridina, trihexilamina, N-
metilmorfolina, 4-piridin-propanol, 2-etanol-piridina, adi-
25 pato de (dietilen-aminoetanol), dibutil-aminoetanol, N,N'-
dietil-2-metil-piperazina y similares. Estos catalizadores
amínicos se utilizan, en general, en una cantidad de 0,05
a 2,5% en peso, referida al peso total del poliol utilizado,
si bien pueden emplearse otras cantidades. Se prefiere, en
30 general, emplear exactamente la cantidad de amina necesaria



para asegurar la reacción adecuada, extensión de cadena, entrecruzamiento, formación celular y vaporización o descomposición del agente formador de espuma. Después del curado, la espuma puede, o bien calentarse, o someterse al envejecimiento, según se desee, para mejorar sus propiedades. Dicho envejecimiento debe realizarse en una atmósfera húmeda. Por otra parte, las espumas flexibles se comprimen o estrujan, en general, convenientemente después del curado para romper las paredes celulares, con objeto de aumentar su transmisión del vapor húmedo y su elasticidad en algunos casos. Si se calientan durante la operación de compresión, pueden desprenderse parte del catalizador o productos del catalizador o residuos si fuesen vaporizables y no quedan encerrados en el propio poliuretano.

Los productos del presente invento son de utilidad para la obtención de goma tipo caucho, elástica, flexible, semirrígida, rígida, celular (abierta o cerrada) o no celular, y otros poliuretanos y similares. Pueden ser asimismo termoplásticos o termoestables y pueden obtenerse en forma líquida para moldeo o como adhesivos. De los materiales del presente invento, pueden prepararse películas o recubrimientos, artículos de moldeo y por extrusión. Algunos ejemplos específicos de artículos de utilidad que pueden obtenerse a partir de los productos del presente invento son tacones y suelas para zapatos, cinturones, parachoques, refuerzos de alfombras, ruedas de paletas, cubiertas, lienzos recubiertos, cojines, compuestos para envasado por inmersión, botas aisladas, colchones, tapicería para muebles y tableros para puertas; aislamiento para conservadores de comida, frigoríficos y grupos de tuberías inaccesibles, contrachapados para tableros, paredes de edificios, vehículos y análogos, como elementos para botes, boyas, balsas de salvamento y salvavidas;

266468



5 si se desea, pueden utilizarse antidegradantes, como los fe-
noles alcohol-sustituidos, fenilendiaminas N,N'-dialcohol-
sustituidas, fosfito de alcoholo y arilo y similares. Pue-
den emplearse, asimismo, fosfitos orgánicos halogenados, co-
mo los fosfitos halogenados de arilo, alcoholo, alcarilo,
aralcoholo y fosfitos cicloalifáticos y similares y mezclas
de los mismos. Pueden utilizarse todavía otros antidegradan-
tes.

10 Para la obtención de los productos del presente inven-
to, el poli-isocianato puede hacerse reaccionar con el polieter
o mezcla polieter-poliester, etc., y, a continuación, con un
agente de entrecruzamiento, según se desee, para formar el pro-
ducto acabado. Sin embargo, el poli-isocianato puede hacerse
15 reaccionar primero con el agente de entrecruzamiento, de pre-
ferencia, en presencia de la sal de un metal divalente del gru-
po IVb y, a continuación, con el polieter. Puede formarse un
prepolímero de un polieter y poli-isocianato, utilizando el
catalizador de este invento. Asimismo, no siempre es necesario
utilizar el agente de entrecruzamiento, sino que, mediante la
20 elección adecuada del polieter empleado, solamente será necesa-
rio hacer reaccionar el poli-isocianato con el polieter o mez-
cla polieter-poliester, etc., para obtener los productos desea-
dos. El empleo del catalizador formado por una sal de un metal
divalente del grupo IVb es particularmente eficaz en un proce-
25 dimiento "de un golpe", en el que todos los ingredientes se
comprimen con una bomba (y se calientan si fuese necesario) has-
ta la boquilla de una máquina de obtención de espuma, en donde
se mezclan íntimamente y, a continuación, se trasladan o vierten
en bandejas o formas, en las que se deja que la mezcla de reac-
30 ción forme la espuma y se cure. Se proporciona el calor necesario

- 20 -



para asegurar la reacción adecuada, extensión de cadena, entrecruzamiento, formación celular y vaporización o descomposición del agente formador de espuma. Después del curado, la espuma puede, o bien calentarse, o someterse al envejecimiento, según se desee, para mejorar sus propiedades. Dicho envejecimiento debe realizarse en una atmósfera húmeda. Por otra parte, las espumas flexibles se comprimen o estrujan, en general, convenientemente después del curado para romper las paredes celulares, con objeto de aumentar su transmisión del vapor húmedo y su elasticidad en algunos casos. Si se calientan durante la operación de compresión, pueden desprenderse parte del catalizador o productos del catalizador o residuos si fuesen vaporizables y no quedan encerrados en el propio poliuretano.

Los productos del presente invento son de utilidad para la obtención de goma tipo caucho, elástica, flexible, semirrígida, rígida, celular (abierta o cerrada) o no celular, y otros poliuretanos y similares. Pueden ser asimismo termoplásticos o termoestables y pueden obtenerse en forma líquido para moldeo o como adhesivos. De los materiales del presente invento, pueden prepararse películas o recubrimientos, artículos de moldeo y por extrusión. Algunos ejemplos específicos de artículos de utilidad que pueden obtenerse a partir de los productos del presente invento son tacones y suelas para zapatos, cinturones, parachoques, refuerzos de alfombras, ruedas de paletas, cubiertas, lienzos recubiertos, cojines, compuestos para envasado por inmersión, botas aisladas, colchones, tapicería para muebles y tableros para puertas; aislamiento para conservadores de comida, frigoríficos y grupos de tuberías inaccesibles, contrachapados para tableros, paredes de edificios, vehículos y análogos, como elementos para botes, boyas, balsas de salvamento y salvavidas;



268468

material de refuerzo ligero para aviación, etc.

Es sabido que en la práctica anterior se han propuesto diversos tipos de compuestos organometálicos como catalizadores para formar espumas de poliuretano. Sin embargo, en ninguna de estas experiencias de la práctica anterior se ha propuesto el catalizador específico del presente invento. El tipo de catalizador organometálico utilizado más frecuentemente es el de los compuestos orgánicos del estaño. Estos materiales son, por ejemplo, el dilaurato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, etc. Hemos descubierto que las espumas producidas utilizando estos catalizadores son muy propensas a la degradación por el calor y los usuarios de estos materiales han tenido que recurrir a diversos antidegradantes y estabilizantes, con objeto de evitar el deterioro provocado por el catalizador de estaño.

No se conoce exactamente en qué forma los catalizadores formados por sales divalentes de metales del grupo IVb, o sus residuos, evitan o retrasan el envejecimiento por el calor de los poliuretanos durante y después del curado. En particular, haciendo referencia a los uretanos transformados en espumas, se observará que las espumas son relativamente muy exotérmicas. Esto es, el calor exotérmico de la reacción es relativamente elevado, y como la espuma actúa como aislante, este calor más el calor aplicado para iniciar la formación de espuma y el curado no escapa fácilmente, sin embargo, en estas situaciones, el catalizador aromático de estaño o sus residuos evitan la degradación por el calor. En presencia de otros catalizadores en estas condiciones de calefacción y sin ningún antidegradante, tiene lugar, aparentemente, la degradación o descomposición de la espuma, causada y acelerada por los otros catalizadores o

266468



algunos productos de descomposición de los otros catalizadores en las condiciones existentes. Por otra parte, el catalizador del metal divalente del grupo IVb de este invento puede servir para evitar una posible degradación por un mecanismo de radicales libres. El catalizador de este invento puede, asimismo, reaccionar con el propio poliuretano de una forma tal que reuna los enlaces eter o ester y uretano a medida que se rompen. El catalizador o sus restos, si se rompen, pueden actuar asimismo como un poderoso antioxidante. En cualquier caso, y cualquiera que pueda ser la explicación verdadera, se ha encontrado que el empleo de estos catalizadores que contengan un metal divalente del Grupo IVb retrasa grandemente la descomposición de los poliuretanos. En particular, evita la descomposición de espumas flexibles de polieter durante la formación de espuma y curado e, incluso, después de dilatados periodos de envejecimiento por el calor seco, de manera que no se observa la decoloración ni desmenuzamiento obtenidos por curado o envejecimiento por el calor. Aún cuando se utilicen di-isocianatos aromáticos, que normalmente dan productos decolorados por tratamiento con el calor, el grado de decoloración se disminuye grandemente.

Los ejemplos que siguen servirán para aclarar el invento con más detalle a los especialistas en la materia:

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la formación de una espuma de tipo rígido utilizando una técnica de prepolimerización. La espuma se obtiene utilizando la siguiente composición inicial del prepolímero:

266468



Ingredientes:

Partes en peso:

	Niax triol, -Iht-240 (un aducto de óxido de propileno y 1,2,6-hexanotriol, índice de hidroxilo 240)	100
	Hexanotriol-1,2,6	17,93
5	Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-tolueno-di-isocianato)	255
	Fosfito de tri(2-cloroetilo)	0,75
	Cloruro de benzoilo (control de pH)	0,06

10 Para preparar el prepolímero, se introdujo TDI en un reactor, seguido por el cloruro de benzoilo y fosfito y, finalmente, el aducto de óxido de propileno y hexanotriol. Cuando se ha añadido el último ingrediente y se comenzó la agitación, la temperatura de la mezcla empezó a elevarse y alcanzó 88° C. Se aplicó algo de calor para mantener la temperatura de la

15 reacción entre 88 y 93° C durante una hora y media, o hasta que la mezcla de reacción contenía 24,0% de NCO. Esto representa una medida conveniente del grado de reacción que ha tenido lugar entre el isocianato y el poliol. El prepolímero resultante, que tiene un peso molecular de 3.000 aproximadamente,

20 se combina ahora con otros componentes formadores de espuma, de acuerdo con la formulación que se indica a continuación:

Ingredientes:

Partes en peso:

	Prepolímero	180
25	Sorbitol 10 (un aducto de óxido de propileno y sorbita, $C_6H_{14}O_6$, que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente, 490) (Atlas Powder Co.)	53,0
	LK-380-triol (un aducto de óxido de propileno y polioles que tiene un índice de hidroxilo de 380, vendido por la Carbide Chemical Corporation)	74
	Triclorofluorometano (Freon-11)	60
30	Naftenato de plomo	0,7



36468

Los ingredientes anteriores se vertieron conjuntamente en un molde, con lo que dieron lugar espontáneamente a la formación de espuma que llenó y rebosó del molde. A continuación, el material espumado se curó durante 15 horas a 100° C. Un examen de la espuma reveló que era de un tamaño celular uniforme y tenía una densidad de 0,024 g/cm³. Al obtener una sección de la espuma, se observó que era totalmente uniforme, en particular con respecto al tamaño celular. No había espacios vacíos ni zonas de decoloración ni de fragilidad, no deseables. Otras muestras de una espuma preparada de modo idéntico, se trataron en una estufa de calor seco a 70° C. Los ensayos de resistencia a la compresión indicaron que no hubo pérdida de resistencia al cabo de 1,2 y 4 semanas de exposición.

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en lugar del naftenato de plomo divalente se substituyó por 0,1 parte de dilaurato de dibutil-estaño tetraivalente y 0,4 partes de tetrametilbutanodiamina-1,3. Aunque esta formulación dió lugar a una espuma satisfactoriamente, la muestra curada cuando se cortó reveló zonas de decoloración y fragilidad, particularmente después de la exposición a temperaturas por encima de 70° C. Por otra parte, la espuma continuó degradándose en estas zonas cuanto más tiempo se expuso a estas temperaturas, conduciendo finalmente al desmenuzamiento de la espuma.

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en la composición y formulación de la espuma se substituyó el naftenato de plomo por 1,0 partes de octanoato

266468



estannoso (28% de estaño activo).

La espuma resultante tenía propiedades análogas a la espuma del ejemplo 1, y, en particular, fué capaz de resistir la exposición al calor seco sin alteración.

5

EJEMPLO (4)

Este ejemplo ilustra la práctica del invento utilizando la técnica "de un golpe" para la fabricación de una espuma flexible. Se utilizó la siguiente formulación:

10	<u>Ingredientes:</u>	<u>Partes en peso:</u>
	Dow triol 112-3, (un aducto de óxido de propileno y glicerina, con óxido de etileno, con un peso molecular que es de, aproximadamente, 3.000)	75
	Un copolímero en bloque óxido de polialcoholeno polisiloxano	1
15	Tetrametilbutanodiamina-1,3	0,08
	Tolueno di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6- tolueno-di-isocianato)	27,5
	Agua	2,2
	Octanato estannoso (28% de estaño activo)	0,3

20

Los ingredientes anteriores se introdujeron en la boquilla de una máquina para la obtención de espumas en la que se mezclaron totalmente los ingredientes y se hicieron salir de la boquilla a una bandeja en la que tuvo lugar la formación de espuma. Una vez que la espuma se elevó durante un periodo de 2 a 3 minutos hasta su altura total, se curó manteniéndola a una temperatura de 100° C durante 60 minutos. A continuación, la espuma flexible se aplastó haciéndola pasar entre rodillos, que tenían un paso de, aproximadamente, 25-40% del espesor de la espuma, produciendo, con ello, esencialmente, un 100% de estructura celular abierta. La espuma se ensayó, a continuación,

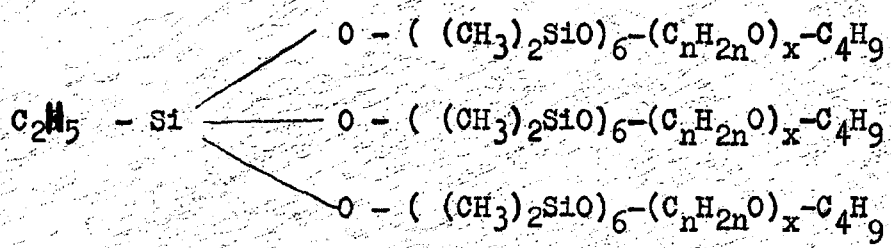
25

30



266468

para determinar las siguientes propiedades: densidad, recuperación y 25% de deformación por compresión. La densidad dió 0,027 g/cm³, la recuperación Schopper fué del 40% y la deformación por compresión fué 0,035 kg/cm³. Una sección cortada de la espuma reveló que tenía características uniformes y que era, asimismo, de tamaño celular uniforme. No hubo decoloración ni desmenuzamiento. Una muestra de la espuma se colocó en una estufa de calor seco mantenida a 100° C. La muestra se ensayó periódicamente e, incluso, después de 30 días no presentó alteración. El copolímero de polisiloxano, utilizado en este ejemplo y sucesivos e identificado en la formulación anterior, tiene la fórmula general:



en donde (C_nH_{2n}O)_x es un polímero en bloque polioxietileno-oxipropileno mezclado, que contiene, aproximadamente, 17 unidades de oxietileno y 13 de oxipropileno.

Desde luego, otros copolímeros de siloxano pueden ser sustituidos en la fórmula. Así, los grupos etilo, metilo y butilo, anteriores, pueden sustituirse por otros grupos alcohilo y puede haber mezclas de grupos alcohilo.

EJEMPLO 5

Se repitió el procedimiento y formulación de ejemplo precedente, excepto que en lugar del octoato estannoso, se sustituyó una cantidad igual en peso de estearato de litio. El estearato de litio se encontró que era un catalizador inactivo. Además, la espuma estaba apreciablemente contraída en compara-



ción con la espuma obtenida utilizando el octanoato estannoso.

EJEMPLO 6

Este ejemplo representa la práctica del invento mediante la técnica "de un golpe" para formar una espuma flexible.

La espuma se preparó a partir de la formulación siguiente:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso:</u>
IG-56 (un aducto de óxido de propileno y glicerina, índice hidroxilo 56)	100
Copolímero en bloque de óxido de polialcoholeno polisiloxano	0,9
Agua	3,5
Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	45
Trietilendiamina cíclica	0,08
Salicilato de plomo	0,5
Dimetil-2-aminopropanol	0,4

Los ingredientes anteriores se combinaron en un recipiente y se mezclaron con un mezclador a mano de elevada velocidad. Una vez totalmente mezclados, se vertieron rápidamente en un recipiente abierto de cartón, de 2 litros, y se dejó que se elevara. Después de un curado posterior a 250° C durante 2 horas, el recipiente se liberó de la espuma y ésta se hizo pasar entre rodillos para estrujar la espuma y formar una estructura celular abierta. Se encontró que la espuma tenía una densidad de 0,029 g/cm³ y una recuperación Schopper del 45% y una compresión de deformación del 25% de 0,037 kg/cm². El examen de una sección de la espuma no reveló debilidad ni decoloración en el centro. Una muestra preparada de modo idéntico se colocó en una estufa de aire caliente y se mantuvo a 140° C, y al cabo de 7 días la muestra se cortó, no revelando desmenuzamiento, debilidad ni excesiva decoloración. En comparación con



ello, un producto análogo, en el que se utilizó el dilaurato de dibutil-estaño en lugar del octanoato de cinc, aunque presentó propiedades físicas iniciales análogas, fué muy inestable por exposición al calor seco. Así, una muestra de esta espuma se volvió desmenuzable y se desmoronó al cabo de 4 horas en la estufa de aire caliente a 140°C. El aducto de óxido de propileno y glicerina, identificado en la formulación anterior como LG-56, contiene 90-95% de grupos hidroxilo secundarios. Se diferencia del aducto de óxido de propileno y glicerina utilizado en algunos de los ejemplos e identificado como Dow triol 112-3 en que el último al haber sido tratado con óxido de etileno da lugar a un polímero que tiene grupos finales de tipo hidroxilo primario.

EJEMPLO 7

Se llevó a cabo la formulación y procedimiento del ejemplo precedente, excepto que el salicilato de plomo se sustituyó por una cantidad igual de maleato de plomo monohidro-tribásico. Las propiedades de esta espuma fueron muy análogas a la espuma del ejemplo precedente. En particular, se encontró que la espuma era capaz de soportar la exposición al aire caliente de una estufa mantenida a 140° C. durante más de 7 días. Incluso después de este tiempo de exposición, una muestra cortada de la espuma no presentó una excesiva decoloración ni debilidad ni muestras de desmenuzamiento.

EJEMPLO 8

Para aclarar la práctica del invento utilizando la técnica "de un golpe" para la fabricación de una espuma flexible y para aclarar, asimismo, la superioridad del catalizador particular del invento, se prepararon dos espumas separadas utilizando la siguiente formulación, en la que las partes

283468



se indican en peso, a menos que se indique otra cosa.

<u>Ingredientes:</u>	<u>Espuma A</u>	<u>Espuma B</u>
IG- 56 triol (un aducto de óxido de propileno y glicerina, que tiene un índice hidroxilo de 56)	100	100
5 Di-2-etil-hexanoato de dibutil-estaño		0,2
Octoato estannoso	0,4	
Un copolímero en bloque de óxido de polialcoholeno-polisiloxano	0,6	0,9
N-metil-morfolina(catalizador)	0,6	0,6
10 Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	45	45
Agua	3,5	3,5
Trietilendiamina cíclica	0,15	0,08

15 Los ingredientes relacionados en la formulación anterior se introdujeron simultáneamente en la boquilla de una máquina de formación de espuma, en la que se mezclaron a fondo los ingredientes. La mezcla de ingredientes de la boquilla se vertió en una bandeja poco profunda, en la que se dejó que la espuma se dilatara en las condiciones ordinarias.

20 La espuma se elevó hasta su altura total en todos los casos al cabo de 2 ó 3 minutos, con la excepción de la espuma B que fué algo más lenta en alcanzar su altura total. Cuando las espumas habían alcanzado su altura total, se colocan en una estufa caliente, mantenida, aproximadamente, a unos 250°C, y se dejó que se curaran durante unas 2 horas. A continuación, 25 las espumas se aplastaron haciendo pasar la plancha de espuma entre un par de rodillos convenientemente espaciados, con una separación de, aproximadamente, 25-40% del espesor de la espuma. Este aplastamiento o "estrujado" produce una espuma que 30 tiene una estructura celular más abierta de la que tendría en

266468



otro caso. La espuma A tenía una densidad de $0,028 \text{ g/cm}^3$. La espuma B tenía una densidad de $0,027 \text{ g/cm}^3$.

La espuma A se examinó además cortándola por la mitad para revelar la estructura de la espuma en todo su espesor. La espuma tenía un aspecto celular uniforme excelente sin presentar muestras de desmenuzamiento cuando se hurgó con un dedo.

La espuma B, por otra parte, presentaba diversas muestras de decoloración y era muy ligeramente quebradiza al tacto en determinadas zonas en el centro.

Muestras de cada una de las espumas A y B se colocaron después en una estufa mantenida a 120° C . Al cabo de 4 horas, las espumas se sacaron y se examinaron. Se encontró que la espuma B estaba casi completamente degradada, ya que estaba más decolorada y era muy quebradiza en determinadas zonas, de manera que podría desmenuzarse por compresión entre los dedos. La espuma A, por otra parte, se decoloró sólo ligeramente y no había cambiado nada en elasticidad ni suavidad. La espuma A se volvió a introducir en la estufa y se encontró que era capaz de soportar una exposición de 3 semanas a los efectos de la estufa sin presentar ninguna degradación.

Se realizó otra serie de ensayos en los que muestras de las espumas A y B se colocaron en una estufa mantenida a 121° C durante un periodo de 4 semanas. Al final de cada semana las muestras se apartaron y se determinó la variación en % de resistencia a la tracción, alargamiento y carga de compresión. Los resultados de este ensayo se indican en la tabla I, a continuación :

TABLA I 266468



% de variación de las propiedades a 121° C

	<u>Resistencia a la tracción</u>		<u>Alargamiento</u>		<u>Carga de Compresión</u>	
	<u>Espuma A</u>	<u>Espuma B</u>	<u>Espuma A</u>	<u>Espuma B</u>	<u>Espuma A</u>	<u>Espuma B</u>
1 semana	+ 12.5	- 52.5	+19.0	- 57.7	+9.2	-15.0
2 semanas	- 7.4	- 52.5	+ 4.2	- 49.9	+4.3	-18.0
3 semanas	- 5.0	- 49.2	+ 4.2	- 43.6	-3.0	-12.3
4 semanas	-17.6	- 47.0	- 7.3	- 50.8	-4.0	-13.0

Los resultados de la tabla anterior indican muy claramente la superioridad de la espuma A en comparación con la espuma B. Así, la espuma A, que contiene la sal de un metal del Grupo IVb, pudo resistir la exposición a la temperatura rigurosa de 121° C durante un período dilatado de tiempo, sin pérdida de material de resistencia. Por el contrario, la espuma B, que contenía el catalizador de estaño tetravalente, presentó una pérdida inicial de resistencia a la tracción y alargamiento superior al 50% la primera semana y continuó presentando pérdidas de resistencias durante el período del ensayo.

EJEMPLO 9

La formulación siguiente, en la que se utiliza un sistema catalizador de tres componentes, indica una forma particularmente preferida de realización del presente invento. La formulación indicada a continuación, junto con una técnica "de un golpe", se utilizó para formar una espuma flexible de uretano tipo polieter.

266468



<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
LG - 56 triol (un aducto de óxido de propileno y glicerina, con un índice hidroxilo de 56)	100
Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	45
Agua	3,9
Octanoato estannoso (28% de estaño activo)	0,3
N-metil-morfolina	0,6
Tetrametilbutanodiamina-1,3	0,05
Naftenato de plomo	0,15
Un copolímero en bloque de óxido de polialcohileno-polisiloxano	2,6

Los ingredientes relacionados anteriormente se introdujeron simultáneamente en la boquilla de una máquina de formación de espumas para efectuar un mezclado completo. El material mezclado se vertió inmediatamente en una bandeja poco profunda y se dejó que se dilatara sin impedimento. La espuma se elevó hasta su altura total al cabo de 2 ó 3 minutos, después de lo cual, se curó por exposición a una temperatura de unos 100° C durante una hora. Después de ello, la espuma se aplastó haciéndola pasar entre rodillos paralelos espaciados para definir un paso de, aproximadamente, 25-40% del espesor de la espuma cuando está dilatada. Este "estrujado" de la espuma produjo esencialmente un 100% de estructura celular abierta. La espuma flexible resultante se encontró que tenía una densidad de 0,0255 g/cm³. Un examen posterior de la espuma indicó que tenía un tamaño celular muy uniforme y que era suave y elástica al tacto. Muestras de la espuma se colocaron en una estufa de aire caliente, mantenida a 140°C. Al cabo de 15 días, un nuevo examen de la espuma no indicó una decolora-

266468



ción excesiva. Muestras cortadas de esta espuma, tratada por el calor, no presentaron indicios de deterioro físico en el interior de la misma, continuando el centro extremadamente blando y elástico al tacto.

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 27 de Abril de 1.960, bajo el número 24.921, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

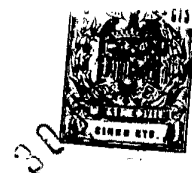
10 N O T A

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

15 1º.- Un método que comprende hacer reaccionar (1) al menos un poli-isocianato con (2) al menos un poliol elegido del grupo consistente en un polieter poliol, una mezcla de una cantidad mayor de un polieter poliol y una cantidad menor de un poliester poliol y un polieter-éster poliol que tiene una
20 cantidad mayor de enlaces eter en comparación con los enlaces ester y que contiene por lo menos dos radicales hidroxilo activos en cantidades suficientes para formar un poliuretano en contacto con (3) una cantidad menor, en peso, referida al peso total de poliol presente y suficiente para catalizar la reacción
25 entre dicho poliisocianato y dicho poliol y para impedir la degradación por el calor en seco del poliuretano resultante, de un catalizador que comprende una forma combinada de un metal bivalente del grupo IVb.

30 2º.- El método según el punto 1º, en el cual dicho poliol es un polialcohleneter poliol de cadena ramificada que

288488



tiene por lo menos tres grupos reactivos hidroxilos y un peso molecular medio de 600a 3000 aproximadamente y dicho poliisocianato es un diisocianato aromático.

5 3º.- El método según el punto 2º, en el cual la reacción de dicho poliisocianato y dicho polirol se conduce adicionalmente en contacto con un catalizador de amina terciaria en una cantidad de 0,05 a 2,5 % en peso aproximadamente referida al peso de dicho polirol.

10 4º.- El método según el punto 3º, en el cual dicho catalizador (3) es una sal de un ácido carboxílico y un metal bivalente del grupo IVb.

5º.- El método según el punto 4º, en el cual dicho catalizador (3) es una sal de un ácido monocarboxílico y un metal bivalente del grupo IVb.

15 6º.- El método según el punto 5º, en el cual dicho ácido es ácido caprílico.

7º.- El método según el punto 6º, en el cual dicho catalizador (3) es octoato estannoso.

20 8º.- El método según el punto 3º, en el cual dicho catalizador (3) es un naftenato de un metal bivalente del grupo IVb.

9º.- El método según el punto 8º, en el cual dicho catalizador (3) es naftenato de plomo.

25 10º.- El método según el punto 2º, en el cual dicho catalizador (3) es una sal de ácido benzoico y un metal bivalente del grupo IVb.

11º.- El método según el punto 10º, en el cual dicho catalizador (3) es salicilato de plomo.

12º.- El método del punto 3º, en el cual dicho catalizador (3) incluye octoato estannoso y naftenato de plomo.

30 13º.- Un método de fabricar poliuretanos.

266468



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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas y la pre-
sente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 31 de Julio
P.A.