



266469

266469

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 11 de Abril de 1961, con el nº 266.469

en

ESPAÑA

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 esponjosos, y a métodos para la preparación de los mismos.

5

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 par-

lo

268469



5
10
15
20
25
30

ticularmente observable en la fabricación de espumas, por ejemplo, las espumas 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 periodo considerable de tiempo, que puede facilitar esta degradación. Aunque las espumas sean, por otra parte, inicialmente satisfactorias, pueden degradarse gravemente cuando se calientan durante periodos 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 vuelvan inservibles durante el 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 conseguir un polieteruretano que tenga una elevada resistencia a la degradación

266469



5
por el calor, de modo que la vida normal de servicio del producto se prolonga, por ejemplo, una espuma flexible de poliuretano, 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.

10
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.

15
De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que una pequeña cantidad de una forma combinada de un metal divalente del grupo II actúa como catalizador eficaz para la preparación de espumas de poliuretanos mientras que, al mismo tiempo, protege al poliuretano contra la degradación por el calor y similar.

20
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 tipo poliuretano "de un golpe" ya que el problema de la degradación por el calor no es tan grave en la preparación de espumas flexibles de poliuretano mediante la técnica de prepolimerización.

25
30
En general, la técnica de prepolimerización supone una reacción previa del polirol y del isocianato, quizás con

266469



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 II. 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 durante 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

266469



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-estánnico 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 se evidencia 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 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 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 de-

266469



5 gradación por el calor. Estos catalizadores son, asimismo de utilidad en sistemas uretánicos que utilicen una mayor cantidad de un polieter y una cantidad pequeña de un poliester, produciendo un poliuretano que contenga una cantidad mayor de uniones eter en comparación con las uniones ester.

10 Los catalizadores del presente invento pueden definirse del modo más sencillo como materiales que contengan un metal divalente del grupo II 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.

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

15 Los metales del grupo II comprenden: berilio, magnesio, calcio, cinc, estroncio, cadmio, bario, mercurio y radio. Por razones económicas, el radio no representa un metal práctico para catalizar la formación de espumas de uretano. El mercurio, desde luego tiene conocidas propiedades tóxicas, que limitan su utilidad en esta aplicación particular.

20 Mediante el término sal de ácido carboxílico, se indican sales de ácidos, como el acético, propiónico, butírico, valeriánico, caproico, enántico, caprílico, pelargónico, cóprico, undecílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, erúico, linoleico, linoleónico, oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico; subérico, azelaico, sebáico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, benzoico, benzoico sustituido, ftálico, etc., Se prefieren normalmente las sales de ácidos monocarboxílicos superiores que tengan más de cuatro átomos de carbono, debido a su fácil dispo-

266469



nibilidad y bajo coste. Las sales de ácidos carboxílicos con metales divalentes del grupo II pueden prepararse por una variedad de métodos, conocidos en la práctica. Por ejemplo el laurato de cinc puede prepararse por reacción del cinc metálico pulverizado con ácido láurico o mediante la reacción del óxido de cinc con ácido laurico, seguido de desecación para eliminar la humedad.

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 II de estos ácidos presentan características estabilizantes frente al calor con respecto a las espumas de poliuretanos y son catalizadores del presente invento.

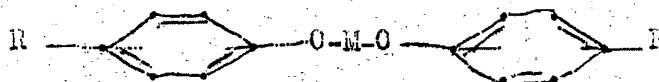
Otra forma de catalizador, que incluye un metal divalente del grupo II en forma combinada, son los derivados de las betadictonas. Estos materiales, en su forma enólica, pueden tener el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo sustituido por un metal divalente del grupo II, dando un producto complejo en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

Las sales de metales divalentes del grupo II de estos materiales pueden prepararse haciendo reaccionar, por ejemplo carbonato básico de berilio con 2,4-pentanediona. Estos materiales salinos pueden prepararse asimismo haciendo reaccionar el carbonato apropiado del metal divalente del grupo II con acetilacetona destilada, en solución acuosa debilmente ácida, seguido de tratamiento con amoníaco. Esta reacción se describe con más detalle en el Volumen II de "Inorganic Synthesis" por Merriellius (1946).



Otro catalizador salino, que quiza se designa más correctamente como complejo, está representado por los compuestos que son derivados de alcohol-acetilacetatos de un metal del grupo II. Estos complejos del metal del Grupo II pueden prepararse haciendo reaccionar el ester acetoacético con el carburo apropiado de un metal divalente del Grupo II.

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



En donde M representa el metal divalente del Grupo II y R representa un sustituyente alcohol o hidrógeno, R puede ser igual o diferente. Estos materiales se hallan disponibles comercialmente como sales individuales o mezclas de las mismas, se venden por la Harshaw Chemical Company y se designan como Stabilizer 6-V-2.

La sal del metal divalente del Grupo II se utiliza en una pequeña cantidad en peso en comparación con el poliol según sea necesaria para catalizar la reacción entre el poliisocianato y poliol (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 poliol, 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

266469



sal del metal divalente del Grupo II referido al peso del poli-
liol presente.

5 El catalizador formado por una sal de un metal di-
valente del grupo II se agrega, bien al poliéster o bien, a un
polieter modificado con isocianato (un prepolímero). Puede aña-
dirse, asimismo al isocianato siempre que no se halle presente
ninguno de los otros productos reaccionantes, o bien, a los
10 otros ingredientes antes de la reacción de formación del poli-
uretano. Sin embargo, puede añadirse a todos los ingredientes
de una vez. Esto es especialmente conveniente en el procedi-
miento "de un golpe" en el que todos los materiales que forman
el poliuretano se mezclan conjuntamente de una vez.

15 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 carac-
ter lineal o ramificado del polieter o poli-isocianatos y de
si se emplean o no agentes de formación de espuma. En general
para preparar productos espumosos, se emplean polímeros de ca-
dena ramificada o una mayor cantidad de dichos polímeros.

20 Los polieter polioles (polialcohilener-glicoles)
empleados en la práctica del presente invento, pueden obtenerse
a partir de óxidos de alcoholeno, oxetanos sustituidos, glico-
les, éteres heterocíclicos y otros materiales por polimeriza-
ción, copolimerización y procedimientos análogos. Por ejemplo
25 el tetrahidroturano puede polimerizarse en presencia de canti-
dades catalíticas de ácido fluorosulfónico, dando el politetra-
metilen-eter-glicol, que tiene la fórmula $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $-\text{O}-)_n\text{H}$ en donde n es un número entero. Los glicoles pueden
tambien polimerizarse en presencia de ácidos minerales, ácido
30 sulfónico o tierra de Batan. Para la preparación de estos

266469



5 polialcoholeneter-glicoles, pueden utilizarse, además, otros métodos que son conocidos por los especialistas en la materia. Los polialcoholeneter-glicoles lineales tienen al menos, tres átomos de carbono en sus grupos alcoholeno, y pueden, tener un número tan elevado como 8 o más átomos de carbono en sus grupos alcoholeno. Ejemplos útiles de polieter-glicoles son el poli-propileneter-glicol, polietilenpropilen-eter-glicol, politetrametilen-eter-glicol, polipentametilen-eter-glicol, polihexametilen-eter-glicol, poli-1,6-octametilen-eter-glicol y análogos y mezclas de los mismos.

10 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 en presencia de catalizadores apropiados. Para preparar espumas que sean rígidas, se prefiere generalmente emplear los polieterpolioles 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.

20 El peso molecular medio de los polieter-polioles puede variar desde 175 a 6000 o más. Cuando se preparan polieter-uretanos, 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.

30 En algunas formulaciones de poliuretanos no es necesario emplear materiales para el entrecruzamiento. Sin em-



bargo, 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-poliolés, citados anteriormente. Entre otros materiales que pueden utilizarse también como poliéoles de entrecruzamiento se encuentran la pentaeritrita, glicol, glicerina, trimetilol-propano, Feniltrimetilol-metano, 1,2,4-butanotriol, 1,1,1-trimetilolhexano, monooleato de pentaeritrita, 1,4-butanodiol 1,2,6-hexanotriol, N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil)-etilendiamina, "Hyprose SP-80" (el producto de reacción de sacarosa con 8 equivalentes de óxido de propileno, dando un compuesto que tiene 36 átomos de carbono y 8 grupos hidroxilo reactivos -Dow Chemical Company) y similares. Son utilizables mezclas de estos materiales.

Los polieteres 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 5 ó más átomos de carbono. Aunque pueden utilizarse poliéoles y polieteres no saturados, se prefiere utilizar materiales que sean saturados o esencialmente saturados. Los polieteres 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 polieteres y agentes de entrecruzamiento sean grupos OH primarios para mejorar la estabilidad al calor.



Según se indicó aquí anteriormente, pueden utilizarse con los poliéteres pequeñas cantidades de poliésteres o poliéster-polióles, siempre que el poliuretano o mezcla de poliuretanos resultantes contengan 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 poliéter-uretano. Los poliésteres deben ser esencialmente o considerablemente lineales y terminados por hidroxilos, deben tener un peso molecular medio desde 600 a 3.000 aproximadamente o más, y deben tener un índice de acidez menor de 10 y de preferencia menor de 5. 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 ésteres 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 al butano-

26643



diol-1,4, hexametilendiol-1,6, octametilendiol-1,8 y similares. Los poliesteres pueden obtenerse asimismo, por transesterificación y por otros procedimientos. Pueden emplearse mezclas de poliesteres.

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

10 El poliester puede, asimismo, obtenerse con pequeñas cantidades de diaminas o aminoalcoholes, lo que dá 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.

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

20 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 poliesteres y polieteres, estos materiales o mezclas de ácidos dicarboxílicos y polieter-glicoles y similares pueden hacerse reaccionar, formando una mezcla polie-
25 ter-ester-poliol, que contenga una cantidad mayor o predominante de uniones eter en comparación con las uniones ester. Pueden utilizarse en la práctica del presente invento mezclas
30

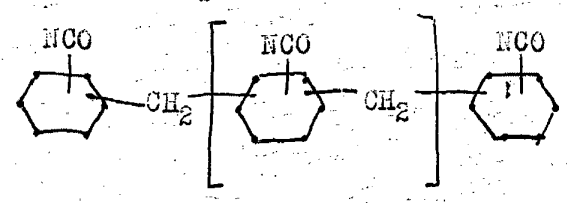


266469

de los diferentes polioles aquí descritos, por ejemplo, polie-
teres, polieter-ésteres, polieteres-poliésteres y polioles
como agentes de entrecruzamiento.

Si los polieteres, poliésteres y polioles son im-
puros o contienen trazas de catalizadores, etc., que tendrían
tendencia a acelerar su reacción con poli-isocianatos, cuando
no se precisen reacciones rápidas pueden lavarse o tratarse
de otro modo para reducir esta actividad. Los poli-isociana-
tos pueden recristalizarse o destilarse para purificarlos.

El poli-isocianato utilizado en la práctica del pre-
sente invento puede ser cualquier poli-isocianato que tenga 2,
3 o 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 toluileno-di-isocianato, p,p'-di-isocianato-difenilmetano,
dimetil-difenilmetano-di-isocianato, bitolileno-di-isocianato,
dibencil-di-isocianato, duren-di-isocianato (2,3,5,6-tetrame-
tilparafenileno-di-isocianato), difenil-di-metilmetano-di-iso-
cianato., hexametileno-di-isocianato, naftaleno-1,5-di-isociana-
to, naftaleno-tri-isocianato, diclorodifenilmetano-di-isociana-
to, metafenileno-di-isocianato, parafenileno-di-isocianato, di-
fenilenoéter-di-isocianato y poliaryl-poli-isocianatos, como,
por ejemplo, "PAPI" (The Carwin Company, North Haven, Conn),
que tiene la fórmula general:



266469



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 comprenden los toluileno-di-isocianatos, tiene la fórmula general:



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.

Las cantidades empleadas de poliéteres, agente de entrecruzamiento (si se emplea), mezcla poliéter-poliéster y poli-isocianato dependen del grado deseado de extensión de la cade y de entrecruzamiento, así como del tipo de poliol o de poli-isocianato 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 poliéter o poliéter-poliéster (mezclados) y de 0,05 a 5 equivalentes, de hidroxilo del poliol de entrecruzamiento por equivalente de hidroxilo del poliéter o hidroxilo del poliéter-éster (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 contenga esencialmente grupos isocianato y/o hidroxilo sin reaccionar. En algunos casos, se obtiene un producto que contiene

266469



grupos isocianato residuales para tener la ventaja de un curado posterior cuando se desee.

5 Puede agregarse a la mezcla de reacción una pequeña cantidad de agua (entre 0,5 y 5,0% en peso, aproximadamente, referido al peso en poliol 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-
10 ester, pero también puede introducirse en la boquilla de formación de espuma al mismo tiempo que los otros ingredientes. Si se ha de preparar un prepolímero, es conveniente que los reaccionantes se encuentren esencialmente anhidros para evitar la formación de grupos urea, de manera que, en este caso, el agua debe añadirse aproximadamente en el momento de la formación
15 de espuma. Como agente formador de espumas, puede utilizarse el hidruro de litio y aluminio con agua. El agua o los materiales activados con el agua, pueden sustituirse total o parcialmente por otros agentes formadores de espuma, como por ejemplo, los fluoro- ó cloro-fluoro-alcenos (los "Freones"), hidrocarburos gaseosos licuados, como el metano, etano y similares. Pueden utilizarse mezclas de gases licuados. Puede utilizarse
20 asimismo, mezclas de agua y de los "Freones". El material orgánico líquido formador de espuma puede utilizarse en una cantidad desde 2 a 40%, aproximadamente, de preferencia, de 3 a
25 30% en peso, referido al peso total de los materiales formadores del poliuretano.

30 Cuando se añade agua a la mezcla de reacción del uretano para llevar a cabo la formación de espumas, es conveniente, aunque no absolutamente necesario, emplear, asimismo catalizadores amínicos para facilitar la reacción entre los

263469



radicales isocianato y los hidroxilos del agua. Son catalizadores amínicos utilizables las aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, 4-n-amilpiridina, trihexilamina, N-metilmorfolina 4-pitidin-propanol, 2-etanol-piridina, adipato de (dielilen-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, referido al peso total del poliol utilizado, si bien pueden emplearse otras cantidades. Se prefiere, en general, emplear exactamente la cantidad de amina necesaria para obtener la velocidad de reacción deseada, para evitar pérdidas del catalizador, reducir la posibilidad de deterioro del producto y reducir el olor.

Puede agregarse otros productos adicionales a la mezcla de reacción del presente invento, como por ejemplo, las siliconas, incluyendo los copolímeros en bloque siloxano-oxialcoholeno y los aceites de silicona y análogos. Son utilizables en la práctica del presente invento otras siliconas o similares, como los silanos sustituidos por hidrocarburos, por ejemplo, vinil-trietoxi-silano, butil-trietoxi-silano, amil-trietoxi-silano y otros silanos orgánicos y siliconas, monómeros y polímeros y análogos. Deben utilizarse solamente pequeñas cantidades de silicona con las espumas tipo polieter-poliester mientras que con las de tipo polieter pueden emplearse cantidades mucho mayores. Los emulsificantes, si es utilizan, son de preferencia aniónicos o no iónicos y son, asimismo, de preferencia no ácidos o prácticamente no ácidos. Son asimismo, productos adicionales de utilidad en la mezcla de reacción agentes humectantes, negro de humo, TiO_2 , materiales que contengan SiO_2 , serrín, laminillas metálicas, fibras naturales y sintéticas, orgánicas e inorgánicas, (lana, celulosa, nylon, vidrio,

266469



etc. (tratadas o no en su superficie)), pigmentos y colorantes antioxidantes, antiozonantes, desodorantes, fungicidas, plastificantes, cauchos, resinas, anti-inflamables, etc. Si una espuma ha de obtenerse utilizando agua, el agua puede agregarse en forma de un caucho natural o sintético y/o latex de resina.

Según se indicó anteriormente, pueden utilizarse antioxidantes, o antiozonantes pero no son necesarios, ya que un aspecto del presente catalizador es que combina las propiedades catalíticas y antidegradantes. Sin embargo, si se desea, pueden utilizarse antidegradantes, como los fenoles alcohol-sustituídos, Fenilendiaminas N,N'-dialcohol-sustituídas, fosfito de alcohol y arilo y similares. Pueden emplearse asimismo, fosfitos orgánicos halogenados, como los fosfitos halogenados de arilo, alcohol, alcarilo, aralcohol y fosfitos cicloalifáticos y similares y mezclas de los mismos. Pueden utilizarse todavía otros antidegradantes.

Para la obtención de los productos del presente invento, el poliisocianato puede hacerse reaccionar con el polieter o mezcla polieter-poliéster, etc., y, a continuación, con un agente de entrecruzamiento, según se desee, para formar el producto acabado. Sin embargo, el poli-isocianato puede hacerse reaccionar primero con el agente de entrecruzamiento, de preferencia, en presencia del catalizador que contenga un metal divalente del grupo II 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 elección adecuada del polieter empleado, solamente será necesario hacer reaccionar el poli-isocianato con el polieter o mezcla polieter-poliéster, etc., para obtener los pro-

266469



ductos desecados. El empleo del catalizador formado por una sal de un metal divalente del grupo II es particularmente eficaz en un procedimiento "de un golpe" en el que todos los ingredientes se comprimen con una bomba (y se calientan si fuese necesario) hasta 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 reacción forme la espuma y se cure. Se proporciona el calor necesario para asegurar la reacción adecuada, extensión de cadenas, 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 puede 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



263469

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, cojinetes, 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 botas, boyas, balsas de salvamento y salvavidas, 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 de acuerdo con la práctica anterior 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 que forma los catalizadores formados por sales divalentes de metales del grupo II 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

266469



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 si catalizador 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 algunos productos de descomposición de los otros catalizadores en las condiciones existentes. Por otra parte, el catalizador del metal divalente del grupo II 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 contenga un metal divalente del grupo II 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 períodos de envejecimiento por el calor seco, de manera que no se observa la decoloración ni desmembramiento 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

5

10

15

20

25

30

266469



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:

<u>Ingredientes:</u>	<u>Partes en peso</u>
Hexanotriol, Lht-240 (un aducto de óxido de propileno y 1,2,6-hexanotriol, índice de hidroxilo 240) - Unión Carbide Chemical Company	100
Hexanotriol-1,2,6	17,95
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

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 había 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 reacción entre 88 y 93°C durante una hora y media, o hasta que la mezcla de reacción contenía 24,0% de HCO. 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 5.000 aproximada-

266469



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

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
5 Frepolímero	130
Sorbitol 10 (un aducto de óxido de propileno y sorbita $C_8H_{14}O_6$, que tiene un índice de hidroxilo de, aproximadamente, 490) (Atlas Powder Co.)	53,0
10 LK-380-triol (un aducto de óxido de propileno y polioles que tiene un índice de hidroxilo de 380, vendido por la Unión Carbide Chemical Company)	74
Triclorofluorometano (Freon-11)	30
Naftenato de cinc	0,7

15 Los ingredientes anteriores se vertieron conjuntamente en un molde, con lo que dieron lugar espontáneamente a la formación de espuma que llenó y rebasó del molde. A continuación, el material espumado se curó durante 15 horas a 100°C.

20 Un examen de la espuma reveló que era de un tamaño celular uniforme y tenía una densidad de $0,024 \text{ g/cm}^3$. 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.

25 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.

30 Así la muestra original tenía una resistencia a la compresión, antes del envejecimiento, de $1,34 \text{ kg/cm}^2$ para un 10% de compresión. Al cabo de cuatro semanas la resistencia a

266469



la compresión fué de 1,27, también para un 10% de compresión.

EJEMPLO 2

5 Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en lugar del naftenato de cinc se substituyó por 0,1 parte de dilaurato de dibutil-estaño y 0,4 partes de tetrametilbutanodiamina-1,3. Aunque esta formulación dió lugar a un espuma satisfactoriamente la muestra curada cuando se cortó reveló zonas de decoloración y fragilidad, particularmente
10 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

15 Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en la composición y formulación de la espuma se substituyó el naftenato de cinc por 1,0 partes de una mezcla de estearatos de cadmio y bario. La espuma resultante tenía propiedades análogas a la espuma del ejemplo 1, y, en particular
20 fué capaz de resistir la exposición al calor seco sin alteración.

EJEMPLO 4

25 Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en la formulación de la composición para la espuma se substituyó el naftenato de cinc por 1,0 partes de naftenato de estroncio (8% de estroncio activo). La espuma resultante tenía propiedades análogas a la espuma del ejemplo 1,
30 y, en particular, podía resistir la exposición al calor seco



28

sin alteración.

EJEMPLO 5

266469

5

Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en la composición de la espuma y formulación se substituyó el naftenato de cinc por 1,0 partes de octanoato de cinc (8% de cinc activo). La espuma resultante tenía propiedades análogas a la espuma del ejemplo 1 y, en particular, podía resistir la exposición al calor seco sin alteración.

10

EJEMPLO 6

15

Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo 1, excepto que en la composición de la espuma y formulación se substituyó el naftenato de cinc con 1,0 partes de di-2-etilhexanoato de berilio. La espuma resultante tenía propiedades análogas a la espuma del ejemplo 1, y en particular, podía resistir la exposición al calor seco sin alteración.

EJEMPLO 7

20

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:

Ingredientes:

Partes en peso

25

Dow triol 112-3, (un aducto de óxido de propileno y glicerina, tratado con óxido de etileno, con un peso molecular de, aproximadamente, 3000)

75

Un copolímero en bloque óxido de polialcoholeno polisiloxano

1

Tetrametilbutanodiamina-1,3

0,5

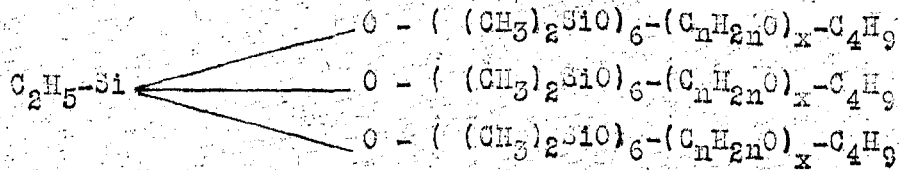
30



2-5469

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
Tolueno di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-tolueno di-isocianato)	27,5
agua	2,2
5 Una mezcla 50-50 de estearato de cadmio y de bario	0,5

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 período 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 así, esencialmente, un 100% de estructura celular abierta. Se ensayó a continuación la espuma para determinar las propiedades siguientes: densidad, recuperación y 25% de deformación por compresión. La densidad dió 0,036 g/cm³, la recuperación Schopper fué del 40% y la deformación por compresión fué 0,065 kg/cm². Una sección cortada de la espuma reveló que tenía características uniformes por toda ella 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 110°C. La muestra se ensayó periódicamente e, incluso, después de 33 días no presentó alteración. El copolímero de polisiloxano utilizado en este ejemplo y sucesivos e identificado en la formulación anterior tiene la fórmula general:



5 en donde $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_x$ es un polímero en bloque de polioxietileno-oxipropileno mezclado, que contiene, aproximadamente, 17 unidades de oxietileno y 13 de oxipropileno. Desde luego, pueden sustituirse en la formulación otros copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholeno. Así, los grupos etilo, metilo y butilo anteriores pueden sustituirse por otros grupos alcoholilo y pueden ser mezclas de grupos alcoholilo.

EJEMPLO 8

15 Se repitió el procedimiento y formulación del ejemplo precedente, excepto que en lugar de los estearatos de cadmio y bario, se sustituyó una cantidad igual en peso de estearato de litio. El estearato de litio demostró que es un catalizador inactivo. Además, la espuma estaba apreciablemente contraída en comparación con la espuma obtenida utilizando el estearato de cadmio y bario.

EJEMPLO 9

25 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:



266469

Ingredientes:

Partes en peso

LG-56 (un aducto de óxido de propileno y glicerina, índice de hidroxilo 56)	75
Un copolímero en bloque de óxido de polialcolileno-polisiloxano	0,3
Agua	2,2
Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	27,5
Erietilendiamina cíclica	0,2
Octanoato de cinc (8% de cinc activo)	2

10

Los ingredientes anteriores se combinaron en un recipiente y se mezclaron mediante un mezclador manual de velocidad elevada. Una vez totalmente mezclados se vertieron rápidamente en un recipiente abierto de cartón, de 2 litros, y se dejó que se elevara la espuma. Después de un curado posterior a 100°C durante 2 horas, el recipiente se liberó de la espuma y se ensayó ésta. Se encontró que tenía una densidad de 0,036 g/cm³, una recuperación Schopper del 45%, un 25% de deformación por compresión de 0,065 kg/cm² y una estabilidad del 90% (70°C) de 16,2. Un examen de la 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 se mantuvo a 140°C y al cabo de 10 días la muestra se cortó, no revelando desmenuzamiento, debilidad ni excesiva decoloración. En comparación con ello, un producto análogo en el que se utilizó dilaurato de dibutil-estaño en lugar del octanoato de cinc, aunque presentó propiedades físicas iniciales semejantes era 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

15

20

25

30



266469 28

propileno y glicerina identificado en la formulación anterior como EG-56, contiene 90-95% de grupos hidroxilo secundarios. Se diferencia del aducto de óxido de propileno y glicerina, utilizado en algunos de los otros ejemplos, en que el último, como ha sido tratado con óxido de etileno, da lugar a un polímero que tiene grupos finales de tipo hidroxilo primario.

EJEMPLO 10

Se llevó a cabo la formulación y procedimiento del ejemplo precedente, excepto que se eliminó el octanoato de cinc la cantidad de trietilendiamina se redujo a 0,1 partes y se añadieron 0,3 partes de la tetrametil-butanodiamina y 0,5 partes de una mezcla 50-50 de laurato de estroncio y bario. La espuma que resulta de este ejemplo tenía una densidad de 0,042 una recuperación Schopper del 47%, una deformación del 25% por compresión de 0,06 kg/cm² y una estabilidad del 90% (70°C) de 0,2. Una muestra cortada de la espuma reveló que era de tamaño celular uniforme y no tenía decoloración, debilidad ni fragilidad. Una muestra de la espuma se colocó y se mantuvo en una estufa de aire caliente a 140°C durante 25 días. Un examen de la espuma al cabo de este tiempo no reveló excesiva decoloración, debilidad ni muestras de desmenuzamiento en el centro.

EJEMPLO 11

Se preparó una espuma de acuerdo con la formulación siguiente:



266469 28

Ingredientes:

Partes en peso

	Dow triol 112-3 (un aducto de óxido de propileno y glicerina, tratado con óxido de etileno, que tenía un peso molecular de 3000)	75
5	Un copolímero en bloque de óxido de polialcoholeno-polisiloxano	0,2
	Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	29,0
	Agua	2,2
	N-dimetil-N'beta-dimetilaminoetil-piperazina	0,05
10	Naftenato de estroncio	1,0

Los ingredientes anteriores se añadieron simultáneamente a una caja de cartón de dos litros con agitación enérgica. Al cabo de unos 30 segundos se detuvo la agitación y la espuma comenzó a elevarse. Al cabo de tres minutos la espuma se había elevado hasta su altura total y se dejó que se curara, colocándola en una estufa de aire caliente a 100°C durante unas tres horas. La espuma resultante se ensayó separando primeramente el cartón y cortándola por la mitad. Se encontró que la espuma era de elasticidad y tamaño celular uniforme y no presentaba muestras de decoloración ni zonas débiles. Una muestra de espuma preparada de modo idéntico se encontró que tenía una densidad de 0,038 g/cm³, una recuperación Schopper del 37% y un 25% de deformación por compresión de 0,037kg/cm². Una muestra de una espuma de la misma formulación e idéntica preparación se colocó en una estufa mantenida a 110°C. Al cabo de 49 días, la espuma se apartó y volvió a ensayarse. Se encontró que tenía una recuperación Schopper del 51% y un valor del 25% de deformación de 0,035 kg/cm². No había muestras de alteración de la espuma. La espuma volvió a introducirse en la estufa y se

268469



mantuvo en ella durante otros 20 días, o sea, un total de 69 días. La espuma se cortó por el centro pero su examen no revelo muestras de alteración ni degradación.

EJEMPLO 12

Se preparó una espuma según se describió en el ejemplo precedente, excepto que el catalizador de naftenato de cinc (8% de cinc activo) se substituyó por el catalizador de naftenato de estroncio. La espuma resultante era comparable a la espuma del ejemplo precedente.

EJEMPLO 13

Se obtuvo una espuma de poliuretano tipo polieter utilizando la formulación siguiente:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
Dow triol 112-3 (un aducto de óxido de propileno y glicerina, tratado con óxido de etileno)	75
Un copolimero en bloque de óxido de polialcoholenopolisiloxano	0,2
Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	29,0
Agua	2,2
N-dimetil-N'beta-dimetilaminoetilpiperazina	0,5
Etilacetoacetato de calcio	1,5

Los ingredientes anteriores se combinaron y se mezclaron energicamente y completamente durante 30 segundos. La mezcla se vertió, a continuación, a velocidad uniforme en un recipiente de cartón de dos litros. Cuando la espuma se había elevado hasta su altura total, se colocó en una estufa de aire algo caliente para curarla. A continuación, se separó del reci-



266469

5
10
15
20
25
30

piente y se ensayó la espuma. Se encontró que tenía una densidad de 0,045 g/cm³, una recuperación Schopper del 52% y un valor del 25% de deformación por compresión de 0,09 kg/cm². La espuma se examinó cortándola por el centro, lo que reveló que era de tamaño celular uniforme y no presentaba muestras de decoloración ni desmenuzamiento. Una muestra de espuma preparada de modo idéntico se colocó en una estufa y se mantuvo a 110° C. Al cabo de 37 días, la espuma se apartó y se volvió a examinar como antes. La espuma no presentó signos de alteración.

EJEMPLO 14

Se preparó una espuma flexible de tipo polieter-poliuretano que tenía la composición siguiente:

<u>Ingresantes:</u>	<u>Partes en peso</u>
Dow triol 112-3 (un aducto de óxido de propileno y glicerina, tratado con óxido de etileno)	75
Un copolímero en bloque de óxido de polialcoholeno-polisiloxano	0,3
20 Tolueno-di-isocianato (una mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6 tolueno-di-isocianato)	30
Agua	2,6
Trietilendiamina cíclica	0,2
Di-2-etilhexanoato de berilio	1

25
30

Los ingredientes anteriores se añadieron simultáneamente a un recipiente, en el que se agitaron rápida y energicamente durante unos 30 segundos. La mezcla se vertió, a continuación, bastante lentamente y a velocidad uniforme en un recipiente de cartón de dos litros. La espuma comenzó a formarse inmediatamente y se había elevado hasta su altura total al

266469



5
10
cabo de unos tres minutos. La espuma se curó, a continuación, en una estufa a 100°C. El curado llevó dos horas. El recipiente de cartón se apartó a continuación, de la espuma y se ensayó ésta. Se encontró que tenía una densidad de 0,048, una recuperación Schopper del 51% y un valor para el 25% de deformación por compresión de 0,075 kg/cm². Para ensayar la resistencia de la espuma a la alteración por el calor, una muestra de la espuma preparada y formulada de forma idéntica se colocó de nuevo en una estufa mantenida a 140°C. Al cabo de 29 días la muestra de la espuma se separó y cortó por el centro. La espuma se encontró que era de tamaño celular uniforme y no presentaba muestras de alteración.

EJEMPLO 15

15
20
25
30
Otra espuma de tipo polieter-poliuretano se preparó de forma idéntica a la del ejemplo precedente, excepto que la trietilendiamina y el di-2-etilhexanoato de berilio se sustituyeron por 0,25 partes de tetrametilbutanodiamina y 0,5 partes de acetilacetato de berilio. Esta espuma ensayada se encontró que tenía una densidad de 0,036 g/cm³, una recuperación Schopper del 52% y un valor para el 25% de deformación por compresión de 0,026 kg/cm². Un examen del interior de la espuma cortándola por el centro indicó que era de tamaño celular uniforme y color uniforme, sin muestras de desmenuzamiento. Una muestra de espuma, preparada de modo idéntico, se colocó en una estufa mantenida a 140°C para determinar su estabilidad a temperaturas elevadas. Al cabo de 30 días, una muestra de espuma se apartó de la estufa y se cortó como antes. La espuma no presentó muestras de alteración.

266469



EJEMPLO 16

Se preparó una espuma, según se describió en el ejemplo 9, excepto que en lugar del octanoato de cinc éste se sustituyó por 0,5 partes de naftenato cálcico (5% de calcio activo), 0,2 partes de N-metil-morfolina, y la cantidad de trietilendiamina cíclica se redujo de 0,2 a 0,07 partes. Después de curada, esta espuma se encontró que tenía una densidad de 0,036 g/cm³, una recuperación Schopper del 50% y un valor para el 25% de deformación por compresión de 0,065 kg/cm². Un examen de una sección de la espuma no reveló debilidad ni decoloración en el centro. Una muestra separada de la espuma, preparada de acuerdo con este ejemplo, se colocó en una estufa de aire caliente, mantenida a 140°C. Al cabo de 11 días, la muestra se apartó y se examinó cortando una sección por el centro. La sección no presentó desmenuzamiento, debilidad ni alteración.

EJEMPLO 17

Se preparó una espuma flexible tipo polieter-poliuretano, que tenía la composición siguiente:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
Dow triol-112-3 (un aducto de óxido de propileno y glicerina, tratado con óxido de etileno)	75
Tolueno-di-isocianato (mezcla 80/20 de 2,4 y 2,6-tolueno-di-isocianato)	30
Amil-trietoxi-silano	0,7
agua	2,6
Trietilendiamina cíclica	0,2
Acetilacetato de berilio	1

266469



Los ingredientes anteriores se añadieron simultáneamente en un recipiente, en el que se agitaron rápida y energícamente durante unos 30 segundos. La mezcla se vertió bastante lentamente y a velocidad uniforme en un recipiente de carton de dos litros. La espuma comenzó a formarse inmediatamente y se habia elevado hasta su altura total al cabo de unos 3 minutos. La espuma se curó, a continuación, en una estufa a 100°C. Este curado duró dos horas. El recipiente de carton se separó de la espuma y se ensayó ésta. Se encontró que la espuma tenía una densidad de 0,036 una recuperación Schopper del 45% y un valor para el 25% de deformación por compresión de 0,063 kg/cm². Una muestra de la espuma, preparada de forma idéntica, de acuerdo con este ejemplo, se colocó en una estufa a 140°C. Al cabo de 30 días, la muestra de espuma se separó y se tomó una sección del centro. Se encontró que la espuma era de tamaño celular uniforme sin muestras de desintegración ni alteración.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 27 de Abril de 1960 con el nº 24.900 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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

1ª.- El método que comprende hacer reaccionar (1) al menos un poliisocianato con (2) al menos un poliol elegido



283400

28

del grupo consistente en un polieter-poliol, una mezcla de un polieter-poliol en cantidad mayor y una cantidad menor de un poliester-poliol y un polieter-ester-poliol que tiene una 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 secundaria en peso, referida al peso total de poliol presente y suficiente para catalizar la reacción entre dicho poliisocianato y dicho poli 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 II.

2º.- El método del punto 1º, en el cual dicho poliol es un polialcohilenoeter-poliol de cadena ramificada, que tiene por lo menos tres grupos hidroxilo reactivos y un peso molecular medio de 600 a 6000 aproximadamente y dicho poliisocianato es un diisocianato aromático.

3º.- El método según el punto 2º, en el cual la reacción de dicho isocianato y dicho poliol se conduce adicionalmente en contacto con una cantidad secundaria en peso de agua, suficiente para dar medios para la espumación.

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

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

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

-36-

26489



7º.- El método según el punto 5º, en el cual dicho ácido es ácido oleico.

8º.- El método según el punto 2º, en el cual dicho catalizador es di-2-etil hexoato de berilio.

9º.- El método del punto 2º, en el cual dicho catalizador es un naftenato de un metal bivalente del grupo II.

10º.- El método según el punto 2º, en el cual dicho catalizador es octoato de zinc.

11º.- El método del punto 2º, en el cual dicho catalizador es un derivado de una beta-dicetona de un metal bivalente del grupo II.

12º.- El método según el punto 11º, en el cual dicho catalizador es etilacetoacetato de calcio.

13º.- El método del punto 11º, en el cual dicho catalizador es acetilacetato de berilio.

14º.- El método según el punto 1º, en el cual la reacción entre el poliisocianato y dicho poliál se conduce adicionalmente en contacto con un miembro del grupo consistente en copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno, aceites de silicona y silanos sustituidos por hidrocarburo.

15º.- Un método de fabricar poliuretanos.

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 siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 Jul 1951

P.A.