



-152 153

276427

18 427

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "METODO DE PREPARACION

DE ESPUMA DE POLIURETANO"

a favor de

JOHNS-MANVILLE CORPORATION

domiciliado en 22 East 40th Street, NEW YORK, N.Y.
EE. UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadouni-
dense nº 102.375 del 12 de Abril, 1961.

INVENTOR: Fred Anthony Coglianese, y
John Earle McCorkle, ambos de
nacionalidad estadounidense.



Esta invención se relaciona con composiciones de espuma de poliuretano, métodos de fabricación de las mismas y elementos estructurales formados con ellas. Más particularmente, se relaciona con el método de producción de espumas de poliuretano de baja densidad y económicas, de una densidad del orden de 0,5 a 10,0 libras/pie cúbico, incorporando aditivos particulares a las mismas. Específicamente, esta invención se relaciona con la producción de espumas de poliuretano modificadas particularmente adaptadas para fines de aislamiento, caracterizadas por un bajo costo, estando sin embargo dotadas de una conductividad térmica por lo menos equivalente a la de la espuma de poliuretano sin modificar. La invención es principalmente aplicable a formulaciones de espumas de células cerradas y rígidas, pero han demostrado ser igualmente adecuada para espuma de células abiertas.

Antes de la introducción de las espumas de poliuretano, se han empleado varios métodos y composiciones para producir gomas y plásticos celulares o espumados. Sin embargo, muchos de estos procedimientos anteriores presentaban las desventajas de ser excesivamente complicados y/o requerir un excesivo equipo de elaboración. Por ejemplo, el fabricante se veía ordinariamente limitado a manipulaciones físicas que dependían de los particulares materiales usados. La principal desventaja de la mayoría de estos materiales era la imposibilidad de su directa introducción en una cavidad y el subsiguiente espumado in situ. En otras palabras, los materiales tenían que fabricarse y configurarse en el artículo deseado en un lugar y posteriormente fijarse a la estructura a la que se destinaba. No sólo eran estas operaciones adicionales del proceso costosas, sino que además llevaban un tiempo considerable. Además aun cuando no se deseara el espumado in situ, los anteriores materiales se consideraban faltos de buenas propiedades físicas además de no ofrecer unas buenas cualidades económicas.

Con la introducción de los materiales de poliuretano, se vencieron la mayor parte de estas desventajas, puesto que era posible añadir los

276427

- 3 -



5
constitutivos individuales en el lugar de su uso final y espumar in situ. Combinado con la notable adherencia de los uretanos a casi todas las superficies, resultó fácilmente evidente que tales materiales estaban destinados a un gran éxito comercial, pues por lo menos había resultado posible controlar la formación final o polimerización de una espuma y adaptar así eficazmente dicha espuma a los exactos requisitos de densidad, forma, dureza, etc., por medios hasta entonces imposibles o excesivamente impracticables.

10
Los poliuretanos se producen generalmente reaccionando un isocianato con un alcohol; tanto el isocianato como el alcohol pueden ser multifuncionales para permitir una adecuada polimerización. Se han producido espumas de isocianato de poliéter y poliéster. Esto puede conseguirse reaccionando varios poliésteres no lineales y ligeramente ramificados con el diisocianato o un poliéster lineal con mezclas de di-
15
y triisocianatos. El uso del diisocianato permite disponer de una molécula bifuncional que puede servir de agente polimerizador cuando reacciona con otra molécula que contenga más de un grupo funcional, poseyendo cada grupo por lo menos un átomo de hidrógeno activo o lábil. Generalmente, se requiere un exceso del poliisocianato a fin de generar una cantidad de dióxido de carbono necesaria para formar las células en el producto final. Igualmente se halla presente una pequeña cantidad de agua para cooperar con el isocianato y formar así el dióxido de carbono. También son necesarias suficientes cantidades de diisocianato para constituir el poliéster con un elevado peso molecular
20
y para enlazar transversalmente y suficientemente al mismo.

25
Otro método de formación de la estructura celular ha sido ideado posteriormente, en cuyo método puede añadirse un agente insuflador líquido de bajo punto de ebullición, tal como un fluorocarbono volátil, al poliéster y a los agentes insufladores usados como medio de espumar el poliuretano. Esto se realiza generalmente en ausencia de agua o gru-
30

276427

- 4 -



pos carboxílicos.

5 El gas generado durante el proceso de espumado e intensificado dentro de la estructura celular da lugar a una conductividad térmica muy baja, adaptando así extremadamente a los poliuretanos al aislamiento térmico. Los valores K a 75°F oscilan entre 0,14 y 0,30 Btuin/hora/pie cuadrado/°F. Esto varía directamente con el cambio de densidad, correspondiendo aproximadamente los valores K de 0,14 y 0,30 a densidades de 2 libras/pie cúbico y 15 libras/pie cúbico, respectivamente. Además, hasta ahora el factor K incrementaba también al disminuir la densidad por debajo de 2 libras/pie cúbico. Así, la relación óptima entre densidad y factor K se encontraba a una densidad de 2 libras/pie cúbico.

10 Otra dificultad anteriormente encontrada en las composiciones de espumas de poliuretanos de baja densidad, ha sido la incapacidad para resistir la deformación hidrolítica. Es decir, a elevada humedad, tal como 100 R.H., a 100°F, se produce una deflexión apreciable y una deformación similar en el material espumoso.

15 El uso de espumas de poliuretano como materiales aislantes se ha basado principalmente en el empleo de la estructura de células cerradas que proporciona un artículo rígido. Sin embargo, también se han usado satisfactoriamente estructuras celulares abiertas, como por ejemplo en la industrial del envase, en forma de espumas flexibles de densidades similares.

20 Aunque las espumas de poliuretano han exhibido factores K superiores a otros materiales espumosos, tales como la espuma de polistireno, han encontrado no obstante una resistencia comercial debido a su coste relativamente elevado. Se han realizado muchos esfuerzos en distintas direcciones para reducir el coste del poliuretano disminuyendo la densidad e incorporando rellenos o extendedores. Sin embargo, hasta ahora, se ha conseguido poco éxito usando rellenos, por diversas razones. La desventaja generalmente asociada a los rellenos ha sido

25

30



la imposibilidad de conseguir una reducción del coste del uretano, manteniendo al mismo tiempo las propiedades deseadas en el producto final.

5 Los primeros esfuerzos se dirigieron en el sentido de incorporar rellenos inorgánicos. Sin embargo, la mayoría de ellos se comportaban de igual manera, dando a la espuma una naturaleza más quebradiza. Además de ser difíciles de incorporar por toda la espuma, se producían efectos tixotrópicos, haciendo bastante impracticable el manejo o mezcla de las composiciones. Debido a los resultados desfavorables derivados del uso de aditivos inorgánicos, este intento de solución ha sido generalmente abandonado. Sin embargo, no se han encontrado otros materiales que puedan usarse como relleno y que consigan una reducción del costo sin afectar a las propiedades finales de la espuma.

10 Por consiguiente, debido a estos numerosos problemas y a otros, se concibió la presente invención. Se ha comprobado ahora la posibilidad de producir una espuma de poliuretano de baja densidad, del orden de 0,5 a 10,0 libras/pie cúbico, dotada de excelentes propiedades de conductividad térmica, al tiempo que conserva una competencia económica con otros materiales incorporando una resina de madera sólida o semisólida y reactiva en uno o ambos de los ingredientes de la espuma polimerizable, es decir el poliisocianato o polioliol, y espumando en la forma convencional.

OBJETOS

15 Era en consecuencia un objeto principal de esta invención proporcionar una nueva composición espumosa de poliuretano que venciese las citadas desventajas.

Otro objeto era el de proporcionar una composición espumosa de poliuretano de bajo costo y que poseyese buenas propiedades físicas.

Otro objeto de esta invención era el de ofrecer composiciones espumosas de poliuretanos económicas, caracterizadas por bajos factores K.

30 Otro objeto era el proporcionar un método de producción de espu-

276427



mas de poliuretanos comercialmente aceptables, de bajo costo y utilizables de igual manera que las espumas actualmente disponibles.

Otro objeto era el de ofrecer un nuevo material espumoso de poliuretano de costo competitivo con los materiales espumosos actualmente disponibles caracterizándose además por poseer bajos factores de conductividad térmica.

Otro objeto era el de establecer una composición espumosa de poliuretano caracterizada por una perfeccionada estabilidad hidrolítica a bajas densidades.

Otro objeto era el de proporcionar una composición espumosa de poliuretano más económica y capaz de una formación celular abierta y/o cerrada de manera que resultase con un precio de competencia con los existentes materiales.

Otros objetos y demás campo de aplicación de la presente invención resultarán evidentes mediante la descripción detallada que más adelante se ofrece.

En la descripción anterior así como en el resto de la presente memoria deberán tenerse en cuenta los siguientes valores para la conversión de medidas:

$$1 \text{ libra} = 453,6 \text{ g.}, \quad 1 \text{ pie}^2 = 0,929 \text{ m}^2$$

$$1 \text{ pie}^3 = 0,0283 \text{ m}^3; \quad ({}^{\circ}\text{F} - 32) \times \frac{5}{9} = {}^{\circ}\text{C}.$$

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Se ha descubierto que las desventajas anteriormente citadas pueden vencerse y producirse una espuma de baja densidad del orden de 0,5 a 10,0 libras/ pie cúbico, de bajo costo y reducido factor K, de poliuretano, mediante la incorporación de una resina de madera que contenga hidrógenos activos, en cualquiera o ambos de los ingredientes de la espuma polimerizable. Más particularmente, se ha descubierto que si se solubilizan varias resinas de madera hidroxiladas, en uno o ambos de los ingredientes convencionales de espumas de poliuretanos polimeriza-



bles, es posible producir una espuma con no sólo una sustancial reducción de coste sino además con una sorprendente reducción en el factor K, particularmente a densidades inferiores a 2 libras/pie cúbico. Pueden obtenerse productos perfeccionados con formaciones celulares tanto abiertas como cerradas.

De acuerdo con la presente invención, se establece un método de producción de espuma de poliuretano a partir de polioles seleccionados del grupo de aceite de castor, poliésteres, poliéteres o mezclas de ellos, un poliisocianato que tenga por lo menos dos grupos isocianatos funcionales, y resina de madera que contenga hidrógeno. Por la expresión "resina de madera", tal como aquí se emplea, así como en las adjuntas reivindicaciones, se indican los residuos no celulósicos de la destilación, extracción o refinado de la madera, particularmente de pino, e incluye, pero no se limita a ellas, la colofonia de madera y el alquitrán de taloil.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos representan formulaciones típicas que incorporan varios productos resinosos de la madera. Los constitutivos poliuretanos se añadieron por el método convencional de descarga simple o técnica semi-prepolímera, como se describe más detalladamente en conexión con los ejemplos, y se sometió el producto espumoso a varias pruebas físicas, incluyendo la determinación de la densidad, resistencia a la compresión y factor K. Los resultados de los ensayos están anotados más adelante en la Tabla 1. En los siguientes ejemplos, todas las cifras se refieren a partes por peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo I

Se empleó la técnica convencional de descarga simple para preparar la espuma de poliuretano. Se mezclaron 48 partes de una mezcla 80/20 de 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno, con 0,5 partes de un surfactante órgano-silícónico. Se fundieron 50 partes de resina Belro, un derivado de resina de madera, fabricado y



276427

5
10
vendido por Hercules Powder Company, bajo dicha Marca comercial, y se mezclaron con 50 partes de un polirol precalentado, un poliéster de óxido de sorbitol propileno, 8,9 partes de un dímero de pentakis hidroxipropilo de etileno diamina, y 0,5 partes de tetrametil guanidina. Esta mezcla se calentó luego hasta tornarse homogénea y exenta de grumos. Luego se dejó enfriar dicha mezcla y se añadieron una parte de un catalizador tipo estannoso y 30 partes de un monofluoro triclorometano. Seguidamente se mezclaron juntos el componente de diisocianato y el de polirol durante 15 segundos y se les dejó espumar. Un curado posterior a 200°F durante 10 a 20 minutos dilató y endureció a la espuma.

Ejemplo II

15
20
Se preparó una espuma mediante la técnica de descarga simple como se describe anteriormente en el Ejemplo I, incrementándose el poliéster y el diisocianato a 250 y 190 partes, respectivamente. Se empleó en lugar de la resina Belro, 25 partes de Vinsol, un disolvente extraído de la destilación destructiva de la madera de pino, fabricado y vendido por Hercules Powder Company bajo aquella Marca comercial. El surfactante se incrementó a 5 partes y la carga de catalizador se cambió a 2,5 partes de trietileno diamina. La espuma se produjo de igual manera que anteriormente.

Ejemplo III

25
30
Se empleó de nuevo la técnica de descarga simple para producir la espuma. En este caso se mezclaron 177 partes del diisocianato con 2,5 partes del surfactante. Se mezclaron 61,5 partes del poliéster de sorbitol con 110 partes de una resina de poliéster que contenía nitrógeno, N,N,N'-tetrakis (2-hidroxipropil etileno diamina), y 250 partes de un alquitrán de taloil. Se calentó la mezcla hasta homogeneizarse y seguidamente se enfrió. Se añadieron 2,5 partes del catalizador estannoso y 125 partes del agente insuflador. Esta mezcla fue minuciosamente agitada y combinada con los componentes diisocianatos. Se mezcló detenidamente durante unos 15 segundos y se dejó espumar.

276427

- 9 -



Ejemplo IV

En este ejemplo se empleó la técnica semi-prepolímera. El procedimiento general implicado se define con mayor claridad más adelante. En este caso se cargaron 225 partes de diisocianato en un recipiente de resina, se agitó y se calentó a 150°F. Se fundió previamente a unos 300°F 165 partes de resina Newport Solo LMPX, una resina recuperada del refinado de resina de madera, fabricada y vendida por Newport Industries Company, División de Hyden Newport Chemical Corp., y se añadió al diisocianato con incrementos de manera que se mantuviese la temperatura del recipiente a $170 \pm 10^\circ\text{F}$. Al completarse la adición del modificador de la resina, se enfrió y volcó la masa en reacción. Los otros componentes, el catalizador, agente insuflador, polioliol fueron los mismos que se exponen en el Ejemplo III, mezclándose todos ellos con las 165 partes restantes de la resina Newport Solo. Se preparó una espuma mezclando una parte por peso del semi-prepolímero con las 1,46 partes por peso de la mezcla previa de polioliol. Luego se mezclaron vigorosamente los componentes durante 3½ segundos, se vertieron y recibieron una curación posterior durante media hora a 200°F.

Ejemplo V

Se empleó una técnica semi-prepolímera para producir una espuma usando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo IV, en el que la resina Newport Solo fué sustituida por Crosby 900. El Crosby 900 es una resina termoplástica recuperada del proceso de refinado de la resina de madera, fabricada y vendida por Crosby Chemicals Inc.

Ejemplo VI

Se empleó una técnica semi-prepolímera para producir una espuma empleando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo IV, en el que la resina Newport Solo se sustituyó por una resina Vinsol plastificada.

Ejemplo VII

Se utilizó una técnica semi-prepolímera para producir una espuma



276427

empleando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo IV, en el que se sustituyó la resina Newport Solo por la resina Belro.

Ejemplo VIII

5

En este Ejemplo se preparó una espuma flexible mediante la técnica de descarga simple. En este caso, se preparó una mezcla resinosa usando 1020 partes de una resina de poliéster de diol de elevado peso molecular, 82,5 partes de una resina polietérica conteniendo nitrógeno de elevada funcionalidad, 600 partes de una resina de madera, Crosby 900 y 155 partes de monofluoro triclorometano. A esta mezcla se añadieron 10 partes de un modificador celular de silicona y 15 partes de un catalizador tipo estannoso. A 200 partes de la anterior mezcla se añadieron, al tiempo que se mezclaba, 21 partes de un diisocianato de tolueno crudo.

10

Ejemplo IX

15

Se repitió el Ejemplo VIII, usando alquitrán de talcoil en lugar de Crosby 900, produciéndose una satisfactoria espuma flexible.

Tabla 1

Formulación	Densidad	Propiedades	
		5% Deflexión compresiva (Libras/pie cúbico)	Factor K
Uretano típico	2.0	35 - 40	0.14
Nº 1	1.6	20 - 25	0.15
Nº 2	1.21	6 - 8	0.18
Nº 3	1.7	8 - 10	0.28
Nº 4	1.6	20 - 25	0.15
Nº 5	1.6	20 - 25	0.15
Nº 6	1.6	20 - 25	0.15
Nº 7	1.2	13 - 17	0.19

20

25

30

Por los anteriores datos, es evidente la posibilidad de efectuar ahora sustanciales reducciones en el costo de las espumas de poliuretanos. Además, la ventaja de una reducción en el costo va acompañada, muy sorprendentemente, de otros beneficios, tales como disminución del



factor K para una determinada densidad, y perfeccionada estabilidad hidrolítica. Esto es especialmente cierto en densidades inferiores a 2 libras por pie cúbico. Hasta ahora, la densidad óptima para el costo por pie de madera por valor aislante ha sido de 2 libras por pie cúbico. Consúltase la siguiente Tabla 2, que muestra una espuma de tipo medio sin modificar, de un sistema prepolímero diisocianato de tolueno - poliéster de óxido sorbitol propilénico, y la relación entre densidad y factor K. Los factores K de ella para densidades inferiores a 2 libras por pie cúbico deben compararse con los de la presente invención, ilustrados en la Tabla 1.

Tabla 2

<u>Muestra</u>	<u>Densidad libras por pie³.</u>		
	<u>Nominal</u>	<u>Ensayo</u>	<u>K Factor</u>
Sistema prepolímero sin modificar.			
1	1.1	1.04	0.245
2	1.4	1.30	0.202
3	1.8	1.85	0.170
4	2.1	2.01	0.157

Comparando estos datos con los mostrados en la Tabla 1, es evidente que se ha realizado realmente una mejora muy notable, pues ahora no sólo es posible reducir la densidad y mantener el factor K sensiblemente igual, sino que además se puede reducir este factor. Las ventajas de ello son evidentes.

Se realizaron ensayos adicionales para determinar la estabilidad hidrolítica de la nueva espuma. Los ensayos se llevaron a cabo con muestras de densidades inferiores a 2 libras por pie cúbico, sometidas a elevadas condiciones de humedad de 100 R.H. y 100°F. Las muestras de espuma convencional sin modificar hasta ahora empleada se caracterizaron por una seria deformación bajo estas condiciones. Sin

27027

- 12 -



embargo, aun con densidades del orden de 1,4 libras por pi cúbico aproximadamente e iguales condiciones, las espumas preparadas de acuerdo con la presente invención no se deformaron.

5 El método ordinario de producción de poliuretano celular de productos de la reacción de diisocianatos poliésteres espumados, ilustrado por los anteriores Ejemplos, es utilizable aquí. A través de una tobera, se bombea un polioli líquido viscoso a una velocidad controlada. A una presión suficiente, se bombea un poliisocianato orgánico, preferiblemente uno que tenga por lo menos dos grupos isocianato, a la tobera, donde forma contacto con la corriente de polioli, efectuándose entre ellos una íntima mezcla mediante una acción turbulenta. Puede introducirse una pequeña cantidad de agua, ya sea en forma de corriente o mezclada con el polioli, si ha de usarse este mecanismo para efectuar el espumado. También se mezclan generalmente con el polioli, o se introducen en la tobera junto con surfactante para asegurar un tamaño mínimo y uniforme de las células, un adecuado agente de enlace transversal, tal como el 1,3-propileno glicol, y un catalizador de la reacción, tal como ciertas aminas alquílicas, concretamente la trietileno diamina. Si se emplea un gas halógeno licuado, se añade en forma análoga. Generalmente la tobera se halla provista de un agitador para asegurar un mezclado homogéneo. Desde la tobera, el material es introducido en un adecuado molde o cavidad, que se mueve preferiblemente en forma continua respecto a la tobera para formar la deseada capa de reactivos viscosos sobre el fondo del molde. El espumado in situ puede efectuarse de manera similar.

10

15

20

25

La polimerización se inicia cuando los materiales son mezclados, descargándose la masa semi-fluida de la tobera. El mezclado del material es muy importante. Es importante que el diisocianato y el catalizador sean casi inmediata y completamente dispersados en el polioli. El ritmo de polimerización es relativamente rápido y la masa es confi-

30



5 gurada por el contorno del molde o cavidad. Desde el momento del mezclado se desprende dióxido de carbono u otro gas, de manera que la formación de burbujas y espuma tiene lugar durante el mezclado, descarga y configuración. El resultante producto espumado puede calentarse seguidamente para curarlo por completo, si fuese necesario.

10 Como se ilustra en los ejemplos, un método comúnmente empleado ahora comprende la preparación de un pre polímero parcial reaccionando todo el TDI (diisocianato de tolueno en varias mezclas isómeras), u otro poliisocianato necesario para una determinada formulación, con parte del polioliol bajo condiciones controladas para dar un componente. El otro componente comprende el resto del polioliol y todos los otros ingredientes. Este método ofrece las cinco siguientes ventajas notables:

15 1.) La diferencia de viscosidad entre los dos componentes es mucho menor que si se usa TDI corriente, y por consiguiente la mezcla y reacción son rápidas.

2.) Esta reacción parcial aumenta el grado de enlace transversal.

20 3.) Permite la incorporación de grupos funcionales, de otro modo imposibles. Por ejemplo, si cierto ácido o polioliol comunica ciertas propiedades deseables cuando se formula en el poliéster, pero da un poliéster de viscosidad extremadamente elevada que es imposible de manejar, el semi-prepolímero podría hacerse de tal poliéster con una viscosidad elaborable, mientras que el resto del polioliol de la formación podría hacerse de otro polioliol con viscosidad elaborable (introduciendo así parcialmente las propiedades deseadas en la macromolécula).

25 4.) Debido a la gran facilidad de preparación del prepolímero dado, el sistema de descarga simple en la serie rígida ofrece poca ventaja.

30 5.) El prepolímero reduce el calor exotérmico durante la operación de espumado y disminuye la posibilidad de chamuscado en un gran



276427

bloque de espuma.

5 Los dos componentes anteriormente descritos son medidos y bombeados con gran precisión a una cabeza mezcladora. En ella son mezclados a elevada velocidad, vertiéndose la masa espumante en el molde o cavidad a llenar. Si se desea pulverizar, se emplea una pistola de pulverización de dos componentes en lugar de la cabeza mezcladora, insuflándose aire ordinariamente a razón de 60 a 110 pies cúbicos por pulgada. Como es de suponer, cada aplicación requiere unas condiciones específicas, grados de reacción, etc., las cuales pueden obtenerse mediante la adecuada selección de ingredientes, tal como aquí se expone.

10 Si se desea una operación por cargas, se vierten los dos componentes en un recipiente y se mezclan rápidamente, usando un motor rápido o dispositivo similar. Luego se vierte la masa espumante en la cavidad o molde.

15 Es un detalle importante de esta invención el empleo de uno de los ingredientes de la espuma polimerizable, es decir el poliisocianato o polioli, o ambos, como disolvente del aditivo de resina de madera. La adición de un disolvente no polimerizable produciría un efecto plastificador sobre el artículo de espuma terminado, que afectaría seriamente a su estabilidad dimensional, particularmente en productos de baja densidad, a elevadas temperaturas, pudiendo producir además aplastamiento de la espuma y contracción a la temperatura ambiente.

20 La composición espumosa aquí usada contiene varios ingredientes que pueden describirse como sigue.

25 En espumas rígidas, el polioli debe ser un poliéster con un número relativamente grande de átomos de hidrógeno activos o inestables por molécula. Es igualmente necesario un elevado grado de enlace transversal. En general, los poliésteres, están formados por alcoholes tales como el trimetilol etano, trimetilol propano o glicerol, y ácidos, tales como el adípico, ftálico, sebácico, maleico, dímero, etc. Recientemente se han conseguido poliésteres con el adecuado peso molecular, grado de enlace transversal y número de átomos de hidrógeno reactivos por molécula. Las propiedades a obtener están determinadas principalmente por

30

276427

- 15 -



la formulación y elección de poliols.

El tipo de poliésteres o poliésteres a emplear depende del tipo de productos espumados que se desee. En general, para espuma rígida se usan poliésteres del tipo de enlace transversal con un número de hidroxilos relativamente elevado, es decir superior a 250, mientras que por lo general se usan poliésteres más lineales con pesos moleculares comprendidos entre 1500 y 2500, y un número de hidroxilos relativamente bajo por ejemplo de 50 a 150, para producir espumas flexibles de poliuretanos. Sin embargo, debido al efecto disolvente del agente insuflador disuelto en el poliéster, podemos emplear también superiores pesos moleculares, tales como de 3000 e incluso algo superiores.

Un poliéster típico usado para la producción de materiales espumosos flexibles es un compuesto del producto de la reacción de una molécula-gramo de ácido adípico y una molécula-gramo de dietileno glicol, con 1/30 de molécula-gramo adicional de trimetilol propano, que se añade, aproximadamente, para permitir el enlace transversal durante la reacción con los diisocianatos. La viscosidad de un poliéster típico aquí mencionado se mantiene preferiblemente entre 1000 y 1200 cps, aproximadamente, a 73°C. El contenido de humedad es inferior al 2% y se halla comprendido preferiblemente entre el 0,3 y el 0,5%. La gravedad específica de este poliéster es generalmente de 1,19 a 25°C y tiene predominantemente grupos terminales hidroxilos y un número de hidroxilos de 60 aproximadamente.

Los poliésteres usados para la fabricación de espumas rígidas de poliuretanos son generalmente del tipo de enlace transversal relativamente elevado, teniendo preferiblemente pesos moleculares de 2000 a 3000, aunque los que tienen pesos moleculares de hasta 4000 pueden emplearse. El porcentaje de hidroxilos es preferiblemente del 7 al 20 la viscosidad de 2500 cps aproximadamente, a 73°C, y la gravedad específica de 1,10 a 1,19 aproximadamente. Un ejemplo de este tipo de po-

276427



liéster está compuesto del producto de la reacción de 2,5 moléculas-gramo de ácido adípico, 0,5 molécula-gramo de anhídrido ftálico y 4,2 moléculas-gramo de exano triol. Otro ejemplo de poliéster de este tipo sería uno compuesto del producto de la reacción de 3 moléculas-gramo de ácido adípico, 2,1 moléculas-gramo de exano triol y 2,1 moléculas-gramo de 1,4-butanodiol.

Puede formarse una espuma más rígida y por consiguiente menos sensible al calor si se introducen algunos grupos multifuncionales (mas de dos), conteniendo cada uno de ellos por lo menos un átomo de hidrógeno inestable. De acuerdo con ello, si se forma una resina de tipo alquídico usando un glicerol trifuncional con un ácido bifuncional, tal como el ácido adípico, se produce un material rígido reaccionando lo anterior con un diisocianato y polimerizando, enlazando transversalmente, los átomos de hidrógeno inestables de los grupos hidroxilos libres de la resina de poliéster con la molécula de isocianato, produciéndose así una molécula tridimensional.

La totalidad o parte del poliéster puede sustituirse por varios poliésteres. Poliésteres adecuados son los usados aquí en los Ejemplos. Estos son generalmente glicoles de éteres polialquilénicos, tales como el polietileno glicol, el propileno glicol y mezclas de ellos. Estos materiales tienen preferiblemente un peso molecular superior a 700, pero pueden emplearse composiciones que posean pesos moleculares comprendidos entre 500 y 10.000 ó superiores, dependiendo del producto final deseado. Otros poliésteres adecuados son el glicol de éter polimetilénico, el glicol de éter polineopentileno, el glicol de éter polipentanoetilénico y otros, así como mezclas de ellos.

Por diversas razones, incluyendo reactividad, costo, facilidad de manejo y toxicidad, el TDI (diisocianato de tolueno en varias mezclas isómeras) es el poliisocianato preferido. Sin embargo, otros materiales tales como el diisocianato de bitolileno, el diisocianato de metafe-



276427

nileno, el p,p diisocinato de difenilmetano y otros se hallan dentro del ámbito de la presente invención.

5 El grado de reacción depende de la activación del catalizador. Comúnmente se usan sales básicas, aminas terciarias y acetilacetato de metales del octavo grupo de la tabla periódica de elementos. El empleo de un catalizador tiene generalmente gran efecto sobre la humedad, envejecimiento y otras propiedades. Estructuras cíclicas con-
10 teniendo sólo nitrógeno y carbono han dado también excelentes resultados a este respecto. La insaturación benzoide o de anilla, tal como la ofrecida por la estructura de la piridina, son preferidas cuando se desean espumas flexibles.

15 Las formulaciones espumosas incorporan surfactantes, que son muy importantes para determinar la porosidad y la estructura y tamaño de las células. En espumas insufladas con dióxido de carbono, se usan comúnmente con resultados satisfactorios surfactantes no iónicos. Sin embargo, en espumas insufladas con fluorocarbono, es necesario mezclar el gas muy íntimamente en la masa reactiva, prefiriéndose las silícicas.

20 Pueden incorporarse retardadores de llama, tales como un trióxido de antimonio y fosfato de tris-beta-cloroetilo, para hacer a la espuma autoextintora.

25 Es preferible usar un alcano sustituido con halógeno licuado como agente espumante. Tal material debe contener generalmente por lo menos un átomo de flúor en su molécula en forma líquida, teniendo un punto de ebullición, a la presión de una atmósfera, no inferior a 60°F y no superior a 80°F, siendo dicho agente insuflador químicamente inerte a los reactivos bajo las condiciones de la reacción. Sin embargo, el tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metilo y otros materiales productores de gases, aparte de este grupo
30 preferido, quedan dentro de la invención. Debe advertirse en el pro-



278427

cedimiento de la invención que, cuando se halla presente agua, parte de la acción insufladora puede ser causada por la reacción del agua con grupos isocianatos.

5 Si se emplea un agente insuflador que sea insoluble en reactivos o tengan una solubilidad inferior a 0,1 mols/g, debe tener un punto de ebullición no inferior a -10°F y no superior a la temperatura alcanzada en la parte inicial de la reacción de formación de uretano, y preferiblemente no superior, apreciablemente, a 75°F. El líquido no soluble debe dispersarse como finos glóbulos en el poliéster u otro reactivo usado, debiendo ser relativamente estable. Los glóbulos finamente dispersos del agente insuflador proporcionarán un producto terminal relativamente uniforme. Cuando el agente insuflador es soluble en el poliéster, puede tener, debido a su solubilidad, un punto de ebullición muy inferior a la presión atmosférica. Cuando más elevada sea la solubilidad, más bajo puede ser el punto de ebullición, y el gas licuado, de una solubilidad de 0,25 mols/g por lo menos a la presión atmosférica en uno de los reactivos (preferiblemente poliéster o un material de similar composición química, tal como el acetato de dietileno glicol), puede tener un punto de ebullición tan bajo como de 60°F para dar buenas propiedades. Generalmente, algunas de las ventajas son obtenibles cuando la solubilidad del agente insuflador es superior a 0,1 mols/g en el poliéster o material similar y el punto de ebullición es superior a -60°F y no superior a 50°F.

25 El grupo de gases licuados modificados con halógenos incluye los fluoroclorometanos producidos y vendidos bajo la marca comercial de Freon por E. I. du Pont. Diversas variaciones de propiedades son obtenibles, pues los gases son vendidos con varios grados de sustitución. También son utilizables algunos compuestos de flúor y de fluorocloro dentro del ámbito de la invención. También se consideran otros materiales comercialmente obtenibles.

5

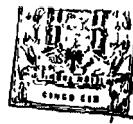
10

15

20

25

30



Entre los diversos materiales que pueden entrar en el ámbito de la presente invención como modificadores, están las resinas de madera, tales como la porción sólida insoluble en hidrocarburos alifáticos de extracto de madera de la destilación destructiva de ésta, resina de madera cruda y exa-tratada, formada por calor e insuflada con aire, alquitrán de taloel, ésteres de taloil y ésteres de resina de madera, resinas de madera polimerizadas y similares alquitranes o residuos. Sin embargo, se entiende que los resultados que se deseen impondrán la selección y en algunos casos ciertos materiales serán inaplicables. El material es generalmente sólido o semi-sólido a la temperatura ambiente, con un punto mínimo de vertido de 50°F. Debe entenderse que cuanto más elevado sea el punto de reblandecimiento del modificador, mayor será la temperatura de servicio de la espuma final. El efecto neto es el de no encontrarse ninguna plastificación de la resina hasta aproximarse al punto de reblandecimiento. Así, si no se alcanza durante el servicio, no habrá ningún influjo perjudicial de la resina. También, algún enlace químico favorecido por la resina con el poliisocianato reduce su efecto plastificador. El material seleccionado como modificador debe ser no soluble en agua y resistente a la transmisión de vapor de agua. La importancia de seleccionar un material sólido o semi-sólido que sea reactivo obedece a la provisión de formaciones celulares cerradas en las que la resina de madera no afecta a la estabilidad de la matriz de espuma de uretano y aminora el aplastamiento de las células.

De todos los tipos de materiales resinosos usados, son preferibles los derivados de la resina de madera que tengan puntos de reblandecimiento superiores a 160°F. Ejemplos de materiales preferidos son el Vinsol, Belro y Vinsol plastificado, todos ellos resinas, como así mismo la resina Solo y la Crosby 900.

La resina Vinsol es una resina dura, quebradiza, de color oscuro



276427

5 y termoplástica, derivada de la madera de pino. Tiene una gravedad es-
pecífica de 1,218 (20°C), un punto de reblandecimiento de 234-239°F,
un punto de ebullición de 455°F y un número ácido de 93. Es en gran
parte insoluble en disolventes de petróleo, soluble en alcoholes, ce-
tonas y ésteres, y parcialmente soluble en hidrocarburos aromáticos.
Es una resina de elevado punto de fusión obtenida del primer corte de
la extracción por disolvente durante la destilación destructiva de la
madera de pino meridional. El Vinsol es una compleja mezcla de muchos
componentes, incluyendo materiales fenólicos ácidos en forma de feno-
les de elevado peso molecular y fenoles carboxil-sustituídos. Contie-
ne también materiales ácidos derivados de ácidos resinosos y ácidos
resinosos oxidados. Se hallan presentes compuestos neutros de eleva-
do peso molecular, evidentemente derivados de terpenos resinosos y
polimerizados. También se halla presente alguna cera. Además de los
15 grupos carboxilos e hidroxilos fenólicos, se hallan presentes en el
Vinsol dobles enlaces e hidrógenos activos que hacen posibles muchas
reacciones.

20 La resina Belro es un material similar, no cristalino en la na-
turalidad. Tiene una gravedad específica de 1,138, un punto de reblan-
decimiento de 187°F, un punto de ebullición de 410°F y un número áci-
do de 119. Es insoluble en gasolina al 60%, parcialmente soluble en
hidrocarburos alifáticos y tetracloruro de carbono y soluble en ace-
tato de etilo, alcohol, acetona e hidrocarburos aromáticos. Es una
resina ácida, termoplástica y de color oscuro. Está formada por los
25 habituales ácidos presentes en la resina, productos de oxidación y po-
limerización de estos ácidos y de terpenos, y una cantidad menor de
los substitutos coloreados y neutros asociados a las resinas de made-
ra. Tiene un número ácido del orden de 120. Se obtiene del último
corte de la extracción por disolvente durante la destilación destruc-
tiva de la resina.

30



27642

tiva de la madera.

5 La Crosby 900 es una resina ácida, termoplástica y de color oscuro, recuperada del proceso de refinado de la resina de madera, que se somete luego cuidadosamente a tratamiento térmico controlado en el que se lleva a cabo una reducción del número ácido y un aumento en el punto de fusión y una reducción del contenido insoluble en nafta de petróleo. Su análisis típico revela un número ácido de 70, un punto de fusión de 215°F, un 40% de insolubles en nafta de petróleo, número de saponificación de 110 y un 30% aproximadamente de materia insaponificable. Es químicamente similar a las resinas Vinsol y Belro.

10 La resina Solo es también una resina ácida, termoplástica y de color oscuro, recuperada del proceso de refinado de resina de madera. Tiene un punto de reblandecimiento de 244°F aproximadamente y un número ácido de 90 aproximadamente. De igual modo, es químicamente similar a las otras resinas. Su análisis típico es un número ácido de 97, un punto de fusión de 244°F, un 94,0% de materiales insolubles en petróleo, número de saponificación de 148 y un 13,0% aproximadamente de material insaponificable.

15 El alquitrán de talcoil se obtiene como residuo de la destilación del talcoil. Tiene un número ácido de 55 a 75 y un punto de reblandecimiento de 100°F aproximadamente. Contiene hacia el 50% de ácidos grasos, el 25% de ácidos de colofonia y aproximadamente el 25% de otros materiales orgánicos, tales como esteroides, alcoholes superiores, etc.

25 La cantidad de Vinsol que podía incorporarse era limitada debido a su efecto sobre la viscosidad del sistema. La máxima cantidad que podía añadirse era del 10% aproximadamente sobre el peso del polioliol. También se probó el alquitrán de talcoil, que pudo añadirse casi a cualquier porcentaje. En una espuma se usó hasta un 145% sobre el peso del polioliol. La resina Belro podía añadirse al 100% ó más sobre el peso del

30



poliol. De las resinas que podían añadirse en cantidades suficientemente grandes para efectuar una reducción de costo, las dotadas de puntos de reblandecimiento superiores a 160°F, tales como las anteriormente mencionadas, producen las mejores propiedades globales.

5 Para conseguir una espuma de bajo costo y baja densidad dentro del ámbito de la invención, puede añadirse aproximadamente del 2 al 50% de resina de madera, basado en el peso de los ingredientes de la espuma de uretano, siendo preferible del 20 al 35%.

10 Debe advertirse que aunque esta invención se relaciona principalmente con estructuras celulares cerradas y rígidas, se han realizado satisfactorios materiales celulares abiertos, que se caracterizan igualmente por la ventaja de su bajo costo. Particularmente notables son aquéllos derivados del uso de un aditivo de alquitrán de taloil y que pueden agregarse en cantidades superiores al 50% por peso de los ingredientes activos de la espuma.

15 Los sistemas anteriormente mencionados han sido expuestos en la Tabla 1. El costo de la materia prima por libra resultó ser atractivo y dio a estas espumas un carácter competitivo con otras espumas comercialmente obtenibles. Esto es importante porque permite incrementar la densidad a un nivel que contrarreste las reducidas propiedades físicas que se producen cuando se introducen modificadores, al tiempo que sigue existiendo la ventaja del costo. El factor K de estas espumas era también mejor que la espuma de poliuretano sin modificar, de iguales densidades. Todos los sistemas enumerados en
20 la Tabla 1 requirieron un grado de curado posterior. Este curado posterior es necesario porque la espuma tiende a contraerse en el molde cuando se enfría. Esto es causado por la contracción del modificador resinoso al solidificarse. Si la espuma se mantiene caliente hasta que han tenido lugar un insuflado y curado máximos, no ocurre esta
25
30 contracción ya.

276427

- 23 -



5 Los sistemas de resinas de madera anteriormente mencionados dieron los mejores resultados globales de cualquiera de las formulaciones de bajo costo investigadas. El inferior factor K puede atribuirse a dos razones. En primer lugar, se supone que la resina actúa de agente superficialmente activo, con el resultado de un tamaño celular menor y más uniforme, y en segundo lugar, la propia resina ayuda a formar una pared celular más impermeable, atrapando por consiguiente al agente insuflador y reteniéndolo mejor.

10 Debido a la densidad extremadamente buena y a las características de factor K, los poliuretanos en cuestión han tenido una excepcional adaptación en muchos usos. Las propiedades únicas del uretano espumado in situ, combinadas con las otras propiedades anteriormente explicadas, incluyendo facilidad de fabricación y buena adherencia, ha facilitado innumerables usos.

15 La mayor aplicación del poliuretano espumado in situ, así como todos los poliuretanos, es en usos estructurales, tales como en aislamientos acústicos y térmicos. Los paneles que contienen un núcleo ligero y sólido constituyen excelentes materiales de construcción. Todos los tipos de cavidades y los más complejos intersticios son rellenables con los uretanos. Se ha hallado una amplia aplicación en la construcción de viviendas, particularmente en estructuras de paredes y techos. De igual manera, la industria del camión y el automóvil es un buen campo de aplicación para el aislamiento de ligero peso. Por ejemplo, camiones, refrigerados, unidades de acondicionamiento de
20 aire y similares pueden emplear ventajosamente los materiales por sus propiedades aislantes. Otros usos de la composición modificada pueden darse en la industria del envase. Se han hallado muchos otros usos para este material, estando lejos de delimitarse o determinarse su campo de aplicación.

30 CONCLUSION

Se ve por consiguiente por lo que precede que son ahora posibles



278427

5 nuevas composiciones espumosas de poliuretanos dotadas de nuevas e inesperadas propiedades. Más particularmente, es ahora posible producir composiciones espumosas de poliuretanos modificadas por productos resinosos de la madera, con espumas resultantes, caracterizadas por bajos factores K a densidades inferiores a 2 libras por pie cúbico, siendo comparable dicho factor K con los de 2 libras por pie cúbico por una perfeccionada estabilidad hidrolítica a similares bajas densidades y por un notable descenso en el costo para un nivel dado de valor aislante. La contribución al campo del aislamiento térmico es notable.

10 REIVINDICACIONES

15 1.- Método de preparación de una espuma de poliuretano, que comprende la reacción de un poliol que sea un poliéter o poliéster o una mezcla de ellos, con un poliisocianato que tenga por lo menos dos grupos isocianato funcionales en presencia de un agente insuflador, caracterizado por incluir una resina de madera en la mezcla de la reacción.

20 2.- Método según la reivindicación, 1, caracterizado por el hecho de que la resina de madera es separadamente añadida al componente de poliol o al componente de poliisocianato, o a cada uno de ellos, mezclándose luego dichos componentes.

25 3.- Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la resina de madera tiene un punto de reblandecimiento de unos 160°F (71°C) por lo menos.

4.- Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado por el hecho de que la resina de madera se añade a una cantidad comprendida entre el 2 y el 50% por peso de los componentes de poliol y poliisocianato.

30 5.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita; "MÉTODO DE PREPARACION DE ESPUMA DE POLIURETANO".

276427

- 25 -



276427

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veinticinco páginas escritas a máquina.

Madrid, 12 de Abril, 1962

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5