

286939



PATENTE DE INVENCION

Your Order No. PA/13810-P.D. File 5400/868/890

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de estructuras flexibles celulares de poliuretano".

*Solicitante:*

ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61, Broadway, New York 6, EE. UU. de A.

-----

Este invento se refiere a nuevas estructuras celulares, flexibles, de poliuretano, y a su preparación.

Los productos celulares y flexibles de poliuretano, han adquirido importancia para usos

286939



tales como el almohadillado de muebles y asientos de automóvil, esponjas, material de cama tal como almohadas y colchones, y entretelas para prendas de vestir. Especialmente en las aplicaciones en las que el producto flexible se utiliza para proporcionar comodidad, la suavidad y la baja resiliencia de determinadas espumas de poliuretano son factores convenientes y valiosos.

5. Los productos celulares de poliuretano, se preparan generalmente haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con una cantidad prácticamente estequiométrica de un material activo que contenga hidrógeno; por ejemplo un poliéster, una poliesteramida o un poliglicol-éster, en presencia de un agente de insuflación, por ejemplo agua o un hidrocarburo fluorado. El componente más costoso en las fórmulas corrientes de material en espuma, es el poliisocianato, y resulta por tanto deseable el reducir la proporción del mismo en cuanto sea posible, sin sacrificar las propiedades físicas del producto alveolar resultante. Sin embargo, los intentos realizados para reducir la proporción de poliisocianato por debajo de la cantidad estequiométrica precisa para la reacción con todos los grupos activos que contienen hidrógeno, no han tenido éxito hasta ahora. Así, los productos alveolares así preparados han sido frágiles y han dejado de curar o vulcanizar (ver, por ejemplo, el Boletín del Servicio Técnico de Unión Carbide, Septiembre de 1.959, pag. 3), o
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- han sido inadecuados por otras razones, por ejemplo las espumas derivadas de poliesteres, y de una cantidad inferior a la teórica de poliisocianatos, se deterioran con relativa rapidez en las condiciones normales de las habitaciones, y los productos alveolares preparados de poliglicoléteres bifuncionales y menos de las cantidades estequiométricas de poliisocianato, son deficientes por su resistencia al agua y a los disolventes orgánicos. Como resultado de estos fallos o defectos, se ha aceptado en la técnica que es absolutamente esencial el empleo de proporciones prácticamente estequiométricas de poliisocianato y de compuesto que contenga hidrógeno, en la producción de poliuretano celulares.
5. normales de las habitaciones, y los productos alveolares preparados de poliglicoléteres bifuncionales y menos de las cantidades estequiométricas de poliisocianato, son deficientes por su resistencia al agua y a los disolventes orgánicos. Como resultado de estos fallos o defectos, se ha aceptado en la técnica que es absolutamente esencial el empleo de proporciones prácticamente estequiométricas de poliisocianato y de compuesto que contenga hidrógeno, en la producción de poliuretano celulares.
10. resultado de estos fallos o defectos, se ha aceptado en la técnica que es absolutamente esencial el empleo de proporciones prácticamente estequiométricas de poliisocianato y de compuesto que contenga hidrógeno, en la producción de poliuretano celulares.
15. res.

- Los intentos de preparar espumas de poliuretano de baja densidad, inferior a 16 g. por dm<sup>3</sup>., han implicado hasta ahora el empleo de grandes cantidades de agente de insuflación o sopladora, y han proporcionado productos de bajas propiedades físicas, por ejemplo, estabilidad hidrolítica, estabilidad dimensional y resistencia al roce reducidas.
20. ra, y han proporcionado productos de bajas propiedades físicas, por ejemplo, estabilidad hidrolítica, estabilidad dimensional y resistencia al roce reducidas.

- En la fabricación de productos esponjosos y flexibles de poliuretano, y especialmente los productos de esta naturaleza derivados de poliéter polioles, por la técnica denominada de "una pasada" es por tanto corriente la costumbre de utilizar los reactivos que contienen isocianato e hidrógeno activo, en cantidades prácticamente equiva
25. sos y flexibles de poliuretano, y especialmente los productos de esta naturaleza derivados de poliéter polioles, por la técnica denominada de "una pasada" es por tanto corriente la costumbre de utilizar los reactivos que contienen isocianato e hidrógeno activo, en cantidades prácticamente equiva
30. drógeno activo, en cantidades prácticamente equiva

286939



- lentes. Los polioles utilizados como productos de reacción activos, que contengan hidrógeno, son de peso molecular relativamente elevado y de número de hidroxilo relativamente reducido, constituyendo el propósito general la obtención de un polímero con una extensión máxima de cadenas y un mínimo de enlaces cruzados, ó degradación. Así, ha sido costumbre con anterioridad el uso de poliéteres, especialmente poliéteres trioles
5. de peso molecular de 3.000 a 5.000 aproximadamente, y un número de hidroxilo de alrededor de 30 a 70. Las mezclas de estos trioles con cantidades variables de dioles de peso molecular alrededor de 2.000, y número de hidroxilo de alrededor
10. de 60, se utilizan a veces para obtener productos de mejores propiedades físicas que los susceptibles de conseguirse con trioles solamente. Los trioles de número de hidroxilo relativamente elevado y/o peso molecular relativamente bajo, proporcionan materiales espumoso de tipo más rígido a causa de la menor longitud de las cadenas del polímero, y de la mayor densidad de los enlaces cruzados.

- En general, cuanto más del tipo de cadena lineal sea el polímero, tanto más flexible resulta el producto espumoso. Además, cuanto más lineales sean las cadenas, tanto menor resulta la capacidad de admisión o sostén de carga. La capacidad de sostén de la carga, se controla en general por la densidad de los enlaces cruzados
- 25.
- 30.

286939



- o por los puntos potenciales de enlace cruzado, y la rigidez de las cadenas lineales del polímero. La densidad de los puntos de enlace cruzado está directamente relacionada con la funcionalidad y
5. el número de hidroxilo del poliol. Así, un triol proporcionará un enlace cruzado por unidad, un tetrol proporcionará dos enlaces cruzados por unidad, y así sucesivamente. Los puntos potenciales de enlace cruzado, están proporcionados por
10. los hidrógenos activos en tantos grupos como enlaces uretano y urea en la parte lineal de la molécula.

- Se cree que los enlaces urea proporcionan mayor rigidez de la cadena lineal, y son más
15. resistentes a la escisión hidrolítica, que los enlaces uretano. La relación de enlaces de urea a enlaces de uretano, resulta por tanto una consideración importante para obtener productos espumosos flexibles resistentes a la escisión hi-
20. drolítica. Por ejemplo, en una fórmula típica para productos espumosos de la técnica anterior, empleando 100 partes en peso de un polioal trifuncional de peso molecular 3.000 (equivalente 0,1) y 3 partes de agua (equivalente 0,33) la rela-
25. ción urea/uretano se aproxima a 3,3 - 1. Teóricamente, en una fórmula de esta naturaleza, para cada grupo uretano deberían hallarse presentes -
30. alrededor de tres grupos urea. Esta relación se ha considerado como la mínima que puede utilizarse para obtener un producto espumoso flexible de

286939



buenas cualidades para la admisión de carga, y -  
estabilidad hidrolítica aceptable.

- Este invento proporcioná un procedimien  
to para la obtención de una estructura celular y
5. flexible de poliuretano, que comprende el hacer -  
reaccionar juntos, un poliol polifuncional con -  
un número de hidroxilo de 70 como mínimo, y un -  
peso equivalente inferior a 800, un poliisocia-  
nato orgánico, y agua, en cantidades tales que -
  10. la relación inicial de grupos isocianato en el -  
poliisocianato a grupos que contengan hidrógeno  
activo, en el poliol, y el agua, es inferior a -  
0,9:1 y la relación urea/uretano en el producto  
es menor de 3:1. La denominación relación urea/  
uretano, se utiliza en esta memoria para indicar
  15. la relación de equivalentes teóricos de urea a  
equivalentes teóricos de uretano. Teóricamente,-  
la reacción de un equivalente de isocianato con  
un equivalente de agua, proporciona un equivalen
  20. te de urea, y la reacción de un equivalente de -  
isocianato con un equivalente de poliol, dá lu-  
gar a un equivalente de uretano.

- Fué muy sorprendente el descubrir que  
empleando polioles con un número de hidroxilo su-
25. perior a 70, la relación de grupos de isocianato  
a grupos que contengan hidrógeno activo (índice  
 $\text{NCO}/(\text{H})$ ) podía reducirse a menor de 0,9:1, o sea  
por debajo de las necesidades estequiométricas,  
para obtener productos espumosos flexibles y es-
  30. tables, y que, además, se obtienen productos es-



5. pumosos extremadamente suaves, controlando la cantidad de agua empleada, para producir un producto espumoso que tenga una relación teórica urea/uretano inferior a 3:1. A esta baja relación, los productos espumosos obtenidos poseen un grado sorprendente de estabilidad hidrolítica.

10. Por ejemplo, en la preparación de un producto espumoso partiendo de 1.000 partes en peso de triol que tenga un peso molecular de alrededor de 1.000 (equivalente 0,3) y 3 partes de agua (equivalente 0,33), se obtiene la relación teórica urea/uretano de 1,1:1. Además, utilizando estas proporciones y diisocianato suficiente para obtener un índice NCO/H de 0,7, se produce un producto espumoso estable y muy suave, de esta

15. bilidad sometido a condiciones de humedad.

20. Así, puede observarse que existen tres variables en la formulación de productos espumosos de la naturaleza en esta memoria estudiada. Estas variables son el número de hidroxilo, del poliol, el índice NCO/(H) y la relación urea/uretano. La correlación de estas tres variables de acuerdo con este invento, proporciona características deseables de estabilidad, alveolar, suavidad y estabilidad hidrolítica.

25.

30. Aunque no se conoce con certeza por qué se obtiene este resultado, se cree que la presencia en el componente poliol de la extra funcionalidad y su peso molecular relativamente bajo, pro

10 ABR



porcionan un número suficiente y una densidad de puntos de enlace cruzado para dotar al producto terminado de una resistencia y estabilidad adecuadas. Se cree también que los enlaces urea proporcionados por la reacción del agua y los grupos isocianato, contribuyen a esta resistencia y estabilidad.

- Las estructuras celulares y flexibles de poliuretano a que este invento se refiere, comprenden un poliuretano que consiste en unidades derivadas de un poliol polifuncional dotado de un número de hidroxilo de 70 como mínimo, y un peso equivalente inferior a 800, de un poliisocianato orgánico y de productos directos de reacción del poliisocianato orgánico con agua, y en el que la relación urea/uretano es inferior a 3, y la relación de residuos de isocianato a grupos que contengan hidrógeno activo, y residuo de grupos que contengan hidrógeno activo, en el poliol funcional y los productos directos de reacción del poliisocianato orgánico con agua, es inferior a 0,9:1.
- 10.
  - 15.
  - 20.

De acuerdo con un procedimiento preferido de obtención de los nuevos materiales espumosos y flexibles de poliuretano a que este invento se refiere, se prepara una mezcla del poliol y los agentes auxiliares, tales como catalizadores y emulsionadores, y luego se mezcla con corrientes separadas del poliisocianato orgánico y un agente de insuflación o sopladura, en una máquina convencional de espumado continuo. La mezcla espumada,

25.

301

286939



se rocía o se dirige de otro modo al interior de un molde adecuado y se permite que se establezca en su interior. El producto se cura por reposo a la temperatura ambiente durante un período de -  
5. días, o calentando en un horno, por ejemplo a -  
150°C durante un período de minutos.

Los polioles usados en este invento -  
tienen adecuadamente, números de hidroxilo de 70  
a 350, con preferencia de 100 a 200. Su peso -  
10. equivalente es, adecuadamente de 180 a 800, y -  
y con preferencia de 280 a 560. Preferentemente  
son trifuncionales, o sea tienen tres grupos que  
poseen hidrógeno activo. Los poliéter-polioles -  
adecuados para usarse en este invento, son polí-  
15. meros de óxidos de alquileo o productos de adi-  
ción de óxidos de alquileo y alcoholes polifun-  
cionales. Son ejemplos de óxidos de alquileo -  
apropiados, el óxido de etileno, el óxido de pro-  
pileno, el óxido de butileno y mezclas de los -  
20. mismos. Constituyen ejemplos de alcoholes poli-  
funcionales, la glicerina, el trimetilpropano, -  
el hexanotriol y el pentaeritritol. Estos polié-  
teres pueden prepararse de modos bien conocidos.  
Las mezclas de dos o más poliéteres-polioles en  
25. las que uno o más de los componentes tiene un nú-  
mero de hidroxilo superior al deseado, pero en -  
el que el número medio de hidroxilo de la mezcla  
es de 70 a 350, son susceptibles de uso también.

En la preparación de los nuevos poli-  
30. uretanos celulares a que este invento se refiere,

286939

10 ABR 1960



- pueden usarse cualquiera de una gran variedad de poliisocianatos. Se prefiere los poliisocianatos líquidos y especialmente los diisocianatos líquidos. Los isocianatos adecuados comprenden diisocianato de: m-fenileno; diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, bis-(4-fenilisocianato) de metileno, bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, triisocianato de 4,4', 4''-trifenilmetano, y triisocianato de 1,3,5-benceno. Pueden usarse asimismo mezclas de estos poliisocianatos y materiales equivalentes.

- La cantidad de poliisocianato empleada, depende del número de hidroxilo del poliol usado, y del índice NCO/(H) elegido. Se ha comprobado que cuando el número de hidroxilo del poliol aumenta, el índice NCO/(H) debe disminuir con preferencia, a fin de que se conserve el carácter de flexibilidad de la forma resultante, y al contrario. De este índice, puede calcularse la cantidad de poliisocianato, por la expresión

$$\begin{aligned}
 & \text{Peso de poliisocianato} \\
 \text{NCO}/(\text{H}) &= \frac{\text{peso equivalente de isocianato}}{\frac{\text{peso de poliol}}{\text{peso equivalente de poliol}} + \frac{\text{peso de agua}}{9}}
 \end{aligned}$$

- Para un triol de peso molecular medio de 1000 aproximadamente y un número de hidroxilo de 160 aproximadamente, se prefiere un índice

10 ABR 1950



- NCO/(H) de 0,5 a 0,7, para obtener una espuma flexible satisfactoria. La cantidad exacta de - poliisocianato que se emplea, dependerá de la - cantidad de agua añadida (esta, como es evidente, contribuye al hidrógeno activo disponible - para la reacción con el componente isocianato) que, como se indica a continuación, puede variar según la suavidad o blandura del material espumoso deseado. Análogamente, cuando el poliol tiene un número de hidroxilo de alrededor de 100, el índice NCO/(H) estará comprendido, con preferencia entre 0,75 y 0,85, mientras que para polioles con un número de hidroxilo de 250 aproximadamente, el índice NCO/(H) se encontrará, con preferencia, entre 0,3 y 0,4. En todos los casos, se precisará un índice NCO/(H) inferior a 0,9 para obtener un producto espumoso flexible, y cuanto mayor sea el número de hidroxilo del poliol, tanto menor será el valor preferido del - índice.

Como regla general, un índice NCO/(H) de 0,9:1 a 0,75:1 es satisfactorio para polioles de número de hidroxilo de 70 a 100; un índice - NCO/(H) de 0,75:1 a 0,50:1, para polioles de número de hidroxilo 140 a 200, y un índice NCO/(H) inferior a 0,5:1, para polioles de un número de hidroxilo superior a 200.

El agua desempeña un doble papel en la preparación de las nuevas composiciones de poliuretano. No solo reacciona con grupos isocianato

10 ABR 1966



286939

- libres para proporcionar un producto gaseoso de reacción en la masa viscosa de gelificación, y por tanto, fomenta la formación de la estructura celular, sino que además, por la misma reacción, proporciona un origen de enlace urea, que, como se ha indicado antes, contribuye a la resistencia y estabilidad de la estructura celular -
5. ción, proporciona un origen de enlace urea, que, como se ha indicado antes, contribuye a la resistencia y estabilidad de la estructura celular -
10. resultante. Al aumentar el número de hidroxilo - del poliol, disminuye la proporción mínima de - agua necesaria para proporcionar un producto espumoso estable en condiciones de humedad. El aumentar el agua utilizada por encima de la proporción mínima, dá por resultado productos alveolares más rígidos, y, por tanto, con objeto de proporcionar un producto celular de la mayor blandura compatible con la estabilidad hidrolítica, el agua utilizada ha de ser con preferencia la proporción mínima o próxima a ella. Análogamente, -
15. al aumentar el índice NCO(H), aumenta también la proporción de agua necesaria para un producto espumoso de suavidad dada. Al utilizar un triol de peso molecular de 1.000 aproximadamente y un número de hidroxilo de alrededor de 160, y un índice NCO/(H) de 0,5 a 0,7, la cantidad de agua es, -
20. convenientemente, de alrededor de 3 a 4 aproximadamente partes de agua por 100 partes (en peso) de poliol. El empleo de menos de 3 partes de -
25. agua tiende a proporcionar un producto celular de baja estabilidad hidrolítica, mientras que -
30. los productos espumosos preparados utilizando -



más de unas 4 partes de agua, tienden a acusar, -  
progresivamente, características físicas poco sa-  
tisfactorias, tales como rigidez, contextura, fal-  
ta de uniformidad y baja resistencia al desgarre,  
5. y por esta razón debe evitarse con preferencia el  
empleo de este exceso de agua. Resulta evidente -  
que la cantidad de agua que puede añadirse en la  
práctica, es susceptible de variar algo con res-  
pecto al mínimo necesario para obtener el grado -  
10. deseado de estabilidad hidrolítica para el produc-  
to espumoso resultante, que en cierto grado depen-  
derá de las propiedades deseadas en el producto  
espumoso resultante.

Teniendo presente los factores antes men-  
15. cionados, la cantidad de agua y el índice NCO/(H)  
a utilizar en una formulación específica para un -  
resultado final dado, se determinan con facilidad.

La densidad del producto flexible de po-  
liuretano, puede controlarse en cierto grado por -  
20. el empleo de hasta 20 partes aproximadamente de un  
agente auxiliar de insuflación, por 100 partes de  
poliéster-poliol. El agente citado es adecuadamente,  
un hidrocarburo alifático saturado, fluorado tal -  
como, por ejemplo, tricloromonofluorometano, diclo-  
25. redifluorometano, monoclorotrifluorometano, triclo-  
rotrifluoroetano, o una mezcla de dos o más de es-  
tos. Estos hidrocarburos son líquidos o gases fa-  
cilmente licuables a temperaturas y presiones nor-  
males; son disolventes deficientes para el políme-  
30. ro orgánico, hierven a temperaturas inferiores a -

286939

10 ABR

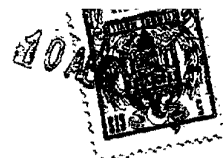


- la producida por la reacción de polimerización -  
(temperatura corrientemente no superior a unos -  
175°C) y, cosa más importante aún, no reaccionan  
con ninguno de los componentes de la mezcla de -  
5. reacción. Estos agentes de insuflación son, por  
lo menos parcialmente miscibles con cualquiera o  
con los dos, polioli y poliisocianato, y por tan-  
to pueden añadirse convenientemente en forma de  
solución en uno u otro. Dichos compuestos se en-  
10. cuentran en el comercio bajo la denominación co-  
mercial de "Genetron".

- Las mezclas de reacción pueden conte-  
ner, generalmente contienen, ingredientes distin-  
tos de poliisocianato, polioli y agente de insu-  
15. flación. Por ejemplo, pueden hallarse presentes,  
y generalmente figuran entre los productos, los  
emulsificadores, catalizadores de polimerización,  
activadores o aceleradores, pigmentos, cargas, -  
extensores y agentes de retardo del fuego.

20. El catalizador, acelerador o activador  
se utiliza para fomentar o regular de otro modo  
la reacción de polimerización. Se utilizan común-  
mente las aminas terciarias, tales como trietila-  
mina, dimetiletanolamina, piridina, quinolina, -  
25. N-alkil morfolinas y trietileno diamina. Algunas  
veces se usan como aceleradores, compuestos orgá-  
nicos de estaño tal como el dilaurato de estaño  
dibutilo, el octanoato de estaño tributilo, el -  
óxido de bis-(2-etil-hexil) estaño, el cloruro -  
30. de dibutil estaño, el hexanoato de estaño y el

286939



octoato estannosos, solos o en combinación con un catalizador de amina terciaria, especialmente en el llamado procedimiento de "una pasada".

Las cantidades empleadas de estos catalizadores

5. pueden ser de alrededor de 0,1% a 12% o más, -

con respecto al peso del poliol. Los catalizado

res pueden introducirse en cualquier momento -

conveniente, pero corrientemente se añaden al

componente poliéster poliol antes de su reacción

10. con el componente isocianato.

Los agentes emulsificadores, pueden -

utilizarse, si se desea, para mejorar la mezcla

entre sí de los componentes poliéster y poliiso-

cianato que corrientemente son inmiscibles. La

15. polimerización que se realiza rapidamente, se -

ayuda por la mezcla vigorosa de los componentes

unos con otros y también por el empleo de agen-

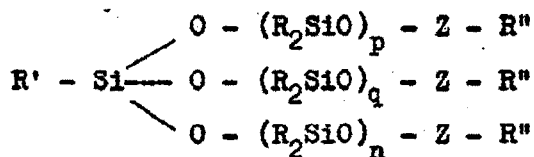
tes emulsionadores. Pueden usarse cualquiera de

una serie de agentes conocidos de esta naturale

20. za. Sin embargo, se prefiere emplear copolíme-

ros de adición siloxano-oxialkileno, que tienen

la fórmula general:



25.

en la que R, R' y R'' son radicales alkilo que -

contengan de 1 a 18 átomos de carbono, p, q y n

son enteros de 2 a 15 y Z es un grupo polioxial

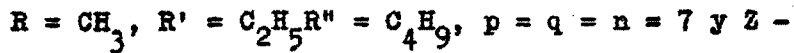
kileno, que con preferencia, es un grupo polioxo

30. tileno-polioxipropileno que contenga de 10 a 50

28693



de cada unidad oxialkilénica. Los copolímeros de adición de este tipo, se describen en la memoria de la patente norteamericana nº 2.834.748. Los copolímeros de adición siloxano-oxialkileno se encuentran en el comercio, uno de ellos se vende con la denominación comercial de "Silicone-L-520", que tiene la estructura descrita por la fórmula general anterior en la que



10. es un aditivo polioximetileno-polioxipropileno, que contiene 50 unidades de cada mitad oxialkilénica.

Pueden usarse otros agentes emulsionadores, por ejemplo éter fenol-polietilénico, mezclas de esteres polialcohólicos de ácidos carboxílicos, sulfonatos solubles en agua y lecitina.

15.

Procediendo de acuerdo con este invento, es posible preparar productos alveolares muy suaves, que se caracterizan por un tacto "suave", y un "almohadillado" que no se consigue por la tecnología conocida para el poliuretano, y no pueden describirse por una propiedad física única. Los productos alveolares muy suaves a que este invento dá lugar, se adaptan especialmente para las aplicaciones que requieren una admisión de carga reducida, tal como almohadas, repaldos de sillas, etc. en contacto con los productos convencionales alveolares de poliuretano que generalmente son más rígidos de lo que es conveniente -

20.

25.

30.

286939

10 ABR 196



- para estos fines. La capacidad reducida deseada de sostén de la carga de los productos alveolares puede conseguirse sin adición de agentes inertes de insuflación, obtenido de este modo -
5. materiales alveolares o espumosos de densidad superior. Los gases inertes son de adición posible para conseguir una menor densidad, pero esto no es necesario para la admisión de cargas bajas. La capacidad de admisión de cargas reducidas, no explica del todo el tacto "suave" de los materiales espumosos a que este invento se refiere. Se cree que este tacto es el resultado de una combinación de una serie de propiedades físicas, tales como densidad, elasticidad al rebote, histeresis, carga de indentación, especialmente a bajas compresiones, y relajación del material espumoso a los esfuerzos.
- 10.
- 15.

- La densidad de los materiales espumosos, varía en general desde 14,4 a 32 g/dm<sup>3</sup>. -
20. aproximadamente. Los materiales espumosos se clasifican convenientemente en espumas de densidad elevada y de baja densidad; estos últimos tienen una densidad de 20 a 32 g/dm<sup>3</sup>. y los primeros una densidad de 14,4 a 20 g/dm<sup>3</sup>. aproximadamente.
25. Los materiales espumosos de densidad elevada, se obtienen generalmente sin adición de agentes inertes de insuflación, mientras que los materiales espumosos de densidad reducida, se producen por la adición de agentes inertes de insuflación. Tanto los materiales espumosos de -
- 30.



286939

- densidad elevada como los de densidad reducida, -  
se caracterizan por el tacto suave y el efecto de  
almohadillado, pero difieren en cierto grado en -  
cuanto a sus propiedades, como se describe más -  
adelante. La elasticidad al rebote se mide adecua-  
damente como porcentaje de elasticidad, por un -  
péndulo Goodyear Healy modificado, de acuerdo con  
el método de ensayo normal FF-TM-6 de la división  
nacional de anilinas de la Allied Chemical Corpo-  
ration, Boletín Técnico TS-9 (1.961). Con objeto  
de evitar resultados equívocos debidos a la dureza  
o al efecto neumático de las células cerradas,  
la elasticidad o resiliencia se miden en una in-  
dentación constante del 75%.
15. La histerésis se determina, en general,  
por uno de dos métodos.
- Método I - De acuerdo con el método de  
ensayo normal FF-TM-5 de la División Nacional de  
Anilinas de la Allied Chemical Corporation, Boletín  
Técnico TS-9 (1.961) se dibuja una curva de  
cargas de indentación al aplicar la carga, y al  
suprimirla. La histerésis es la medida de una di-  
ferencia de superficie entre estas dos curvas.
- Método II - La carga de indentación se  
mide como es corriente para una indentación del  
25% después de un minuto de reposo (ASTM D-1564-  
59T). La carga se aumenta a continuación para ob-  
tener una indentación más elevada. Luego la car-  
ga se reduce de nuevo para obtener una indenta-  
ción de 25%. Una comparación de los valores de -



carga para las dos indentaciones de 25%, es una medida de histéresis.

5. La indentación se mide como se describe en ASTM-D-1564-59T y generalmente se realiza a una indentación de 25% y de 65%. Otro valor corrientemente dado es la relación 65%/25%. Con objeto de caracterizar mejor el tacto de los materiales espumosos super-suaves, se realizan también mediciones a la indentación del 10%.

10. La relajación al esfuerzo de los materiales espumosos, se mide como sigue. Es bien sabido que al comprimir el material espumoso a un porcentaje de presión predeterminado, se pierde casi inmediatamente, o sea en alrededor de 1 minuto, una parte de la capacidad de sostén de la carga. Por esta razón el valor de la carga se indica corrientemente para después de un minuto de reposo (ASTM-D-1564-59T). El cambio (A) durante el periodo de reposo, es una medida de la relajación al esfuerzo, y resulta desusadamente reducido para los materiales espumosos a que este invento se refiere, a baja indentación.

20. Las estructuras flexibles de poliuretano celular, dotadas de tacto blando y de almohadado, de densidades elevada y reducida a que este invento se refiere, tienen, preferentemente las propiedades físicas siguientes:



<u>Propiedad</u>	<u>Densidad elevada</u>	<u>Densidad reducida</u>
Densidad g/dm <sup>3</sup> .	20-32	14.4-20
Resiliencia (elasticidad)	< 40 %	< 35 %
5. Histeresis	< 50 %	< 40 %
Carga de indentación (kg)		
a 10 % de deflexión	< 6.35	< 5
a 25 % de deflexión	< 9.05	< 6.35
Relajación al esfuerzo (kg)		
10.    a 10 % de deflexión	< 2.05	< 0.9
a 25 % de deflexión	< 3.18	< 1.36

Los ejemplos siguientes aclaran este in-  
 vento. Las partes y porcentajes son ponderales y  
 las temperaturas se indican en grados centígrados  
 15.   salvo indicación en contrario. Las propiedades fí-  
 sicas de los productos espumosos de poliuretano -  
 preparados en los ejemplos, figuran en las tablas  
 que siguen a éstos; cuando se indica una segunda  
 cifra en la tabla, se refiere al valor obtenido -  
 20.   después de envejecer el material espumoso durante  
 5 horas a una temperatura de 120°C y una humedad  
 relativa de 100%.

EJEMPLO 1

El material espumoso A se preparó como sigue. Se  
 25.   llevó a cabo una mezcla constituida por 100 par-  
 tes de polieter G-168 (un triol polioxipropilénico,  
 glicerina-iniciado, de número de hidroxilo 168  
 y peso molecular medio 1000) y 0,2 parte de octoa-  
 to estannoso. Esta mezcla se utilizó para obtener  
 30.   un producto espumoso combinándolo en una máquina

286939



convencional de tres corrientes para el espumado, con una mezcla de 4 partes de agua, 0,1 parte de trietileno diamina y 2 partes de "Silicona L-520" y 42,7 partes de "Nacconate 80" (mezcla 80-20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno). El índice -

5. NCO/(H) era de 0,66. La máquina funcionaba a 9,3 kg/minuto y los ritmos de suministro fueron los siguientes.

	Mezcla previa	634 partes/5 segundos
10.	Nacconate 80	274 " "
	Agua	38,5 " "

La espuma se curó durante 30 minutos a 157<sup>o</sup>.

Los materiales espumosos B y C se prepararon del mismo modo que el material espumoso A, pero se añadieron, respectivamente, 7,5 y 15 partes de tricloromonofluorometano mezcladas con la corriente de diisocianato, a la mezcla de espumado, y las espumas se curaron durante una hora en

20. lugar de 30 minutos, a 157<sup>o</sup>.

Los datos indicados en la tabla para estos materiales espumosos, evidencian que para este índice reducido NCO/(H), la resistencia tensil, la elongación y el esfuerzo de rasgado mostraron características aceptables, además, se obtuvo un producto espumoso ultrasuave, (como indica la baja carga de indentación) dotado de una buena estabilidad hidrolítica.

25.

EJEMPLO 2

20. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto

286939



que se emplearon 45,2 partes de "Nacconate 80",  
y de este modo el índice NCO/(H) fué de 0,7:1.

EJEMPLO 3

5. Se preparó la espuma A como sigue: Una mezcla pre-  
via constituida por 100 partes de poliester triol,  
con un peso molecular medio de 1075 aproximada-  
mente y un número de hidroxilo de alrededor de -  
157, y por 0,2 parte de octoato estannoso se com-  
binó en una máquina espumadora convencional de -  
10. tres corrientes, con 44,2 partes de "Nacconate -  
80" y una mezcla de 4 partes de agua y 0,1 parte  
de trietilenodiamina y 2 partes de "silicona L-  
520" (índice NCO/(H) de 0,7:1).

15. La máquina funcionó a razón de 10 kg/  
minuto y las corrientes se introdujeron en las -  
proporciones siguientes (Partes/5 segundos).

Mezcla previa	550
Nacconate	248
Agua	33,6

20. Los materiales espumosos B, C, D y E  
se prepararon del mismo modo que el material A,  
excepto que se añadieron 5, 10, 15 y 20 partes,  
respectivamente, de tricloromonofluorometano, -  
mezclados con la corriente de diisocianato.

25. EJEMPLO 4

30. Se ajustó la fórmula descrita en el -  
ejemplo 3 anterior, para admitir distintas can-  
tidades de agua, manteniendo sin embargo el ín-  
dice NCO/(H) constante, a 0,7:1. La cantidad -  
de reactivos usada en la preparación de 3 de -

286939



dichos materiales espumosos, para indicar el efecto de la variación de la proporción de agua, figura a continuación:

	<u>Espuma A</u>	<u>Espuma B</u>	<u>Espuma C</u>
5. Agua partes	3	3.5	4.0
"Nacconate 80", partes	37.4	40.6	44.2

Las tres espumas, se prepararon en la máquina de espumar, utilizando un ritmo de suministro de 10 kg/minuto. Las tres corrientes se mezclaron en las condiciones siguientes

	<u>Espuma A</u>	<u>Espuma B</u>	<u>Espuma C</u>
Mezcla previa			
(partes/5 segundos)	585	571	555
"Nacconate 80"			
15. (partes/5 segundos)	218	231	245
Agua (partes/5 segundos)	29.7	31.9	33,7

Los productos espumosos resultantes se sometieron a curado.

EJEMPLO 5

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, utilizando una mezcla de un triol polioxipropilénico, glicerina-iniciado, con un número de hidroxilo de 100 y un peso molecular medio de 1.683 y 0,28 partes de octoato estannoso, como mezcla previa,
25. y utilizando 3,6 partes de agua, en lugar de 4 partes. El índice NCO/(H) de este producto espumoso era de 0,85/1 y la relación urea/uretano era de 2,2:1 ( $3,6/9 : 100/1683/3 = 0,4 \text{ \% } 0,18 = 2,2:1$ ).
- 30.

JOAB

286939



EJEMPLO 6

5. Se siguió el procedimiento del ejemplo 5, excepto que en lugar de 100 partes del dióxido de 56, y 50 partes de un triol con un número de hidroxilo de 160. La mezcla polietérica tenía por tanto un "número medio de hidroxilo" de alrededor de 100. El índice NCO/(H) y la relación urea/uretano de este material espumoso era aproximadamente igual a la del material del ejemplo 5.
10. Los materiales espumosos de los ejemplos 5 y 6 tenían una estabilidad hidrolítica aceptable.

EJEMPLO 7

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, utilizando una mezcla de 100 partes de triol polioxi--propilénico, glicerina, iniciado con un número de hidroxilo de 125, y un peso molecular medio de alrededor de 1.350, y de 0,24 parte de octoato estano--noso, como mezcla previa, y 3 partes de agua de 4.
20. El índice NCO/(H) de este material espumoso, era de 0,8/1 y la relación urea /uretano era de 1,5/1.

EJEMPLO 8

25. Se siguió el procedimiento del ejemplo 7, excepto que en lugar de 100 partes de triol, se empleó una mezcla de 58 partes de un triol con un número de hidroxilo de 56 y 42 partes de un triol de un número de hidroxilo de 160. La mezcla polietérica tenía por tanto un "número medio de hidroxilo" de alrededor de 122.
30. La estabilidad hidrolítica de los mate--

286939 10



riales espumosos de los ejemplos 7 y 8 era buena.

I A B L A

10453  
280939



Ejemplo Ns	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Resistencia a la tensión (kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia al desgarro (kg/cm)	Elongación (%)	Resistencia a la compresión (g/cm <sup>2</sup> ) a 25%	Resistencia a la compresión (g/cm <sup>2</sup> ) a 50%	Resistencia a la compresión (g/cm <sup>2</sup> ) a 65%	
I	A	24	0	340	0.25	7.0	9.1	12.6
	B	20.8	0	360	0.28	6.3	7.7	10.5
	C	17.5	0	340	0.23	6.3	7.0	10.5
II	25.6	0	380	0.36	9.8	11.9	17.5	
III	A	24.0	1.05-0	310-320	0.30-0.27	10.5-7.0	13.4-9.1	19.0-14.1
	B	22.4	0.91-0	330-370	0.30-0.25	9.1-4.9	10.5-6.3	11.2-9.8
	C	19.2	0.70-0	310-340	0.27-0.23	7.0-4.2	8.4-4.9	11.2-7.7
	D	16.5	0.70-0	390-340	0.25-0.18	5.6-4.9	7.0-5.6	9.1-7.0
	E	14.9	0.56-0	270-320	0.21-0.20	4.9-3.5	5.6-4.2	7.7-5.6
IV	A	31.5	0.63-0	190-210	0.21-0.20	-	-	-
	B	25.4	0.49-0	220-260	0.21-0.18	-	-	-
	C	21.6	0.70-0	180-200	0.21-0.20	-	-	-
V	27.2	1	230	0.32	-	-	-	
VI	25.6	0	230	0.36	-	-	-	
VII	32.0	0	230	0.27	-	-	-	
VIII	30.5	0	210	0.28	-	-	-	

286939

10/10

T A B L A (Continuación)

Ejemplo Nº	Rebote a 75 % penetración (%)	Compresión, estabilidad % 90% 22 horas 90% 6 horas					Carga de indentación (38x38x10 cm.) en Kg.				
		a 25 %	a 50 %	a 65 %	a 25 %	a 25 % (retorzo)	a 25 %	a 50 %	a 65 %	a 25 %	a 25 % (retorzo)
I A	22	15	10	5.0	6.8	9.1	3.2				
B	25	38	12	4.5	4.9	7.7	6.3				
C	23	24	10	3.6	5.0	6.3	2.3				
II	20	80+	14	5.4	7.7	10.0	3.6				
III A	25	6-23	10-21	5.9	7.7	10.0	3.6				
B	23	10-18	10-14	5.0	6.8	8.6	3.2				
C	25	10-14	10-12	4.1	5.4	7.3	2.7				
D	26	12-36	6-18	6.3	8.6	10.9	4.1				
E	28	11-14	6-8	5.0	6.8	8.6	3.2				
IV A	-	-	-	4.1	5.4	7.3	2.7				
B	-	-	-	4.5	5.9	7.7	2.7				
C	-	-	-	4.1	5.9	6.8	2.7				
V	36	-	-	7.7	10.4	13.6	5.4				
VI	28	-	-	8.2	12.2	16.3	5.0				
VII	30	-	-	7.3	10.9	14.5	4.5				
VIII	27	-	-	7.7	11.3	15.0	5.0				

286939



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las
5. disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A.
  10. con fechas 13 de Abril y 13 de Noviembre de 1962, bajo los números 187.229 y 237.372, acogiendo, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento -
  15. y por lo que se solicita Patente de Invención - por 20 años, en España "Procedimiento de obtención de estructuras flexibles celulares de poliuretano"; caracterizándose por lo siguiente:
    - 1.- "Procedimiento de obtención de estructuras flexibles celulares de poliuretano", -
  20. caracterizado por hacer reaccionar entre sí un poliol, polifuncional, un poliisocianato orgánico y agua, si se desea en presencia de agentes emulsionadores y catalizadores de polimerización
  25. y porque se hace reaccionar un poliol con un número de hidroxilo de 70 como mínimo y un peso equivalente inferior a 800, con un poliisocianato orgánico y agua, en cantidades tales que la relación inicial de grupos isocianato en el poliisocianato a grupos que contengan hidrógeno ac
  - 30.



tivo del poliol y el agua, es inferior a 0,9:1 y la relación urea/uretano en el producto es inferior a 3:1.

5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el poliol que contiene un número de hidroxilo de 70 a 350, se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico y agua.

10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque un poliol que tiene un número de hidroxilo de 70 a 140, se hace reaccionar con un poliisocianato y agua, y la relación inicial de grupos isocianato a grupos que contengan hidrógeno activo, es de 0,9:1 a 0,75:1.

20. 4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque un poliol con un número de hidroxilo del 140 a 200 se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico y agua, y la relación inicial de grupos isocianato a grupos que contengan hidrógeno activo, es de 0,75:1 a 0,5:1.

25. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por hacerse reaccionar un poliol que tiene un peso equivalente de 280 a 560, con un poliisocianato orgánico y agua.

30. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliol, el poliisocianato y el agua se

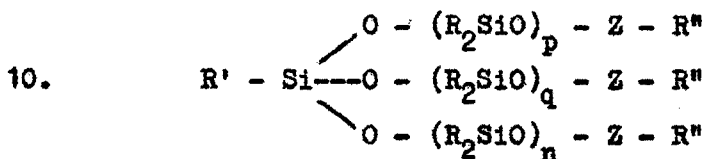
286939 10 ABR



hacen reaccionar en proporciones tales que la relación urea/uretano en el producto es de 1:1 a 2:1.

7.- Procedimiento según cualquiera

- 5. de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un agente emulsionador de un copolímero de adición de fórmula



en la que R, R' y R'' son radicales alkilo que contengan de 1 a 18 átomos de carbono, p, q y n son enteros comprendidos entre 2 y 15, y Z es un grupo polioxietileno-polioxipropileno que contenga de 10 a 50 unidades oxietileno y de 10 a 50 unidades oxipropileno.

- 15. 8.- "Procedimiento de obtención de estructuras flexibles celulares de poliuretano"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 ABR 1963

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

