

27 JUN 1964

P.- 26.364

4.2-12 Spain



297345

297345

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 7 de marzo de 1964, con el nº 297.345

en

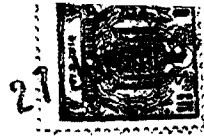
ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de CHEMOTRONICS, INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 1.342 North Main Street, Ann Arbor, Michigan, Estados Unidos de América, por:

“UN PROCEDIMIENTO PARA LA RETICULACION DE MATERIALES CELULARES POLIMEROS”

5 Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la reticulación de diversos materiales celulares poliméricos. Además, esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de materiales celulares poliméricos reticulados de muchas clases diferentes y, en particular, a un procedimiento para producir materiales de poliuretano reticulados. Más aún, esta invención se refiere a nuevos productos producidos por el procedimiento de la presente invención y, en parti-



cular, a nuevos productos de poliuretano reticulado.

Esta solicitud es una divisional de nuestra solicitud presentada anteriormente, número de serie 271.031, presentada el 5 de Abril de 1.963.

5           Existen muchos materiales celulares poliméricos que son bien conocidos de la técnica anterior. Estos materiales celulares poliméricos consisten en numerosas células individuales que están constituidas, generalmente, por una estructura de esqueleto tridimensional formada por los miembros de pared  
10 de célula que se cortan y por cordones interconectados con las membranas o ventanas incorporadas a la estructura de esqueleto, de tal manera que separan las células contiguas. Las membranas pueden estar perforadas o no para proporcionar intercomunicación entre las células del material celular. La  
15 estructura de esqueleto en tales materiales celulares es, generalmente, considerablemente más gruesa que las membranas o ventanas.

Los materiales celulares poliméricos producidos por la técnica anterior han encontrado un amplio uso. Sin embargo,  
20 en muchos casos se ha encontrado particularmente ventajoso el eliminar las membranas o paredes de las células de estos materiales celulares poliméricos, para producir así un material reticulado, con el fin de mejorar sus propiedades, tales como elasticidad, absorción del sonido, textura y aptitud para la expansión. Ejemplos de tales materiales poliméricos re-  
25 ticulados utilizados por la técnica anterior, son los materiales de poliuretano reticulados o de membrana destruida, que se utilizan en diversas aplicaciones de filtración y de vaciado.

30           La técnica anterior se ha referido casi exclusivamente

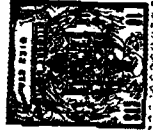


a la producción de materiales de poliuretano flexibles y re-  
ticulados, especialmente materiales de poliuretano de poliés-  
ter flexibles reticulados. Una razón para esto es que no se  
ha perfeccionado un procedimiento que reticula eficazmente  
5 otras clases de materiales celulares poliméricos, tales como  
esponjas rígidas y semirrígidas.

Un ejemplo de un procedimiento de la técnica anterior  
para reticular materiales de poliuretano celulares es el que  
utiliza un agente hidrolizante tal como una solución acuosa  
10 de hidróxido sódico, para eliminar las membranas de las célu-  
las. Aunque el procedimiento produce, eficazmente, un material  
de poliuretano reticulado, existen varias desventajas. En  
este procedimiento, existen numerosas operaciones lentas y,  
por lo tanto, caras, incluidas la neutralización del agente  
15 hidrolizante después de la aplicación, y el lavado y secado  
del producto de poliuretano reticulado. Además, este proce-  
dimiento solo trabaja bien con los materiales celulares de  
poliuretanos de poliésteres flexibles. Así, mediante este  
procedimiento se producen materiales de poliuretano reticula-  
20 dos relativamente caros. Este procedimiento se describe en  
la patente 789.481 de la Gran Bretaña y en la patente nº  
620.248 de Canadá.

Se conocen otros procedimientos en los cuales el ma-  
terial celular polimérico es disuelto. De este modo, se han  
25 utilizado para la reticulación materiales disolventes orgá-  
nicos y ozono, seguidos por un enjuagado con agua. Se produ-  
cen también productos reticulados relativamente caros. Estos  
procedimientos se describen en la patente nº 918.495 de la  
Gran Bretaña y en la patente nº 2.961.710 de los Estados Uni-  
30 dos.

97345



Es un objeto de la presente invención, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para producir materiales poliméricos reticulados de muchas clases diferentes y, en particular, proporcionar un procedimiento para producir económicamente materiales de poliuretano reticulados.

Es un objeto de esta invención, además, proporcionar nuevos materiales reticulados poliméricos, en particular nuevos materiales de poliuretano reticulados.

Un objeto de la presente invención es, más aún, proporcionar un procedimiento de reticulación que sea sencillo y económico.

Estos y otros objetos se harán evidentes de una manera creciente para los expertos en la técnica, a medida que continúe la descripción y con referencia a los dibujos.

En los dibujos:

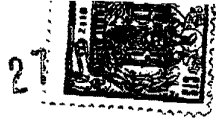
La figura 1 es una vista de frente de una célula de poliuretano individual, en un material de poliuretano celular, que ilustra la estructura de esqueleto y las membranas de las células con algunas de las membranas de las células rotas.

La figura 2 es una vista de frente de una célula de poliuretano reticulado individual que ilustra la estructura de esqueleto mostrada en la figura 1, después de la eliminación de las membranas de las células.

La figura III es una vista esquemática del equipo utilizado en el procedimiento preferido de la presente invención.

Los objetos de la presente invención se llevan a cabo proporcionando un procedimiento para la reticulación de materiales celulares poliméricos, que tiene membranas de las células, que comprende el tratamiento térmico del material celular

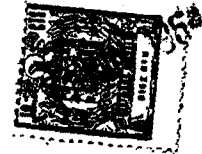
197345



durante un espacio de tiempo suficientemente corto de tal manera que no sea dañada la masa principal del material celular y hasta que por lo menos algunas de las membranas de las células sean volatilizadas por el calor, para producir así un producto reticulado con superficies tratadas por el calor. Además, los objetos de la presente invención son realizados proporcionando un procedimiento preferido para la reticulación de materiales celulares poliméricos, el cual comprende disponer una composición combustible dentro de un material celular polimérico cuyas células estén definidas por cordones y membranas que unan los cordones, las cuales son eliminables por calor, y prender fuego a la composición combustible produciendo de este modo un producto reticulado. La composición combustible preferida es una mezcla combustible de un material oxidante, tal como oxígeno, y un material oxidable, tal como gas natural. El procedimiento de la presente invención está destinado especialmente a la reticulación de materiales celulares poliméricos derivados de isocianato, para producir así nuevos productos de poliuretano poliméricos derivados de isocianato y reticulados.

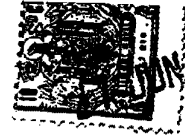
Los objetos de la presente invención se realizan, también, proporcionando un nuevo artículo de fabricación que comprende un material celular reticulado, habiendo sido volatilizadas por calor por lo menos algunas membranas de las células, con superficies tratadas térmicamente. Los productos preferidos de la presente invención son los materiales reticulados poliméricos derivados de isocianato.

Mediante el procedimiento de la presente invención fueron reticulados muchos tipos diferentes de materiales orgánicos celulares. La fabricación de estos materiales es



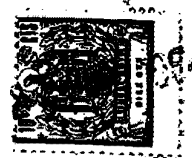
bien conocida de la técnica anterior. Las siguientes publicaciones exponen con detalle los métodos de preparación de diversos materiales poliméricos de poliuretano celulares, los cuales fueron reticulados mediante el procedimiento de la presente invención: Patentes de Estados Unidos números 5 2.888.408; 2.900.278; 3.015.634; 3.060.137; 3.061.885; 3.072.582 y 3.103.408.

Los materiales de poliuretano producidos mediante los procedimientos indicados en las patentes de Estados Unidos anteriormente mencionadas, tienen una capa exterior de un material de poliuretano esencialmente no celular, tal como se fabrica. En la mayor parte de los casos, la capa exterior fué adaptada al producto antes de utilizarlo en el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, como se verá, 15 es ventajoso en ciertos casos utilizar este producto sin capa exterior en el procedimiento de la presente invención. Los ejemplos de las patentes de los Estados Unidos anteriormente mencionadas ilustran procedimientos habituales para la preparación de materiales celulares de poliuretanos de polies- 20 teres y de poliéteres utilizados en la técnica anterior. Estos fueron tratados mediante el procedimiento de la presente invención. Se apreciará que existen muchos tipos diferentes de materiales de poliuretano celulares. Estos serán rígidos, semirrígidos o flexibles, dependiendo de los materiales de partida utilizados. Existen muchas variaciones en los mate- 25 riales de isocianato empleados. Estos materiales de isocianato fueron hechos reaccionar con muchos materiales diferentes que contenían un hidrogeno activo para producir un material de poliuretano celular. La producción de materiales de poliuretano celulares de polímeros derivados de isocianato de di- 30



versos tipos está completamente entendida en la técnica de los polímeros y está descrita, por ejemplo, en "German Plastics and Practice" publicada por DeBell and Richardson 1.946, Capítulo 21, "Plastic Foams", páginas 462 - 465; "Papers Presented at the Atlantic City Meeting: Synthesis of Isocyanate Polymers" publicado por la American Chemical Society, División of Paints, Plastics and Printing Ink Chemistry, Septiembre de 1.946; y en la bibliografía de patentes.

Como materiales de partida para producir materiales reticulados por el procedimiento de la presente invención, se pueden emplear materiales celulares poliméricos capaces de ser cargados con una mezcla combustible en virtud de la aptitud de la mezcla combustible para pasar a través de las paredes de las células, como por permeabilidad o debido a roturas de las paredes de las células o cuando por lo menos algunas de las células están interconectadas, y que tienen un punto de fusión o una temperatura de volatilización igual o inferior a la temperatura de inflamación de la composición o mezcla combustible particular utilizada. Los factores interrelacionados que determine si un material celular polimérico puede ser reticulado, son: las temperaturas de volatilización, descomposición, deformación térmica, reblandecimiento, despolimerización y/o fusión del material que está siendo reticulado; la temperatura de inflamación de la composición o mezcla combustible empleada (que debe ser por lo menos igual a la temperatura de volatilización, descomposición, deformación térmica, reblandecimiento, despolimerización y/o fusión del material que está siendo reticulado); la relación entre la capacidad calorífica de las membranas del material celular polimérico y la capacidad calorífica de las intersecciones o



cordones formados en las juntas de dos o más membranas; las propiedades de transmisión de calor del material que está siendo reticulado; y el valor calorífico de la composición o mezcla combustible que debe ser suficiente para aumentar la temperatura de las membranas hasta el punto de destrucción sin que sea suficiente para destruir también los cordones, teniendo en cuenta la capacidad calorífica, el calor específico y la conductividad térmica del material que está siendo reticulado y la relación de tiempo frente a temperatura de la combustión. Dentro de las limitaciones impuestas por estos factores, pueden ser tratados por el procedimiento de la presente invención los siguientes materiales celulares poliméricos, por ejemplo: materiales celulares poliméricos derivados de monómeros etilénicamente insaturados, tales como poliestireno, acrílicos, poliolefinas (polietileno y polipropileno), resinas vinílicas (poli(cloruro de vinilo) plastificado o no plastificado y sus copolímeros, terpolímeros y similares); polímeros derivados de la celulosa; elastómeros, tales como poliuretanos; caucho natural y sintético, y similares.

Los materiales celulares poliméricos preferidos utilizados para producir los materiales reticulados de la presente invención, son los materiales celulares de poliuretano. La Figura I ilustra una célula individual 10 en un material celular de poliuretano producido por los procedimientos de los ejemplos mencionados en las patentes de los Estados Unidos anteriormente mencionados. Comprende una estructura de esqueleto 11 y membranas de células 12. En ciertos casos, las membranas de las células 12 están perforadas de tal manera que la célula 10 comunica con otras células como se indica

297345



en la Figura I. Estos son materiales celulares de células interconectadas, denominados generalmente materiales de "célula abierta" en la literatura comercial. Cuando esencialmente ninguna de las membranas de las células 12 están perforadas, se tiene un material celular de células cerradas. La estructura de esqueleto 11 soporta las membranas de las células 12 y la combinación forma una célula individual 10. Cuando se suprimen las membranas de las células 12, se produce un material reticulado. La Figura II ilustra la célula 10 mostrada en la Figura I después de una reticulación completa. Después de la reticulación queda solamente la estructura de esqueleto 11.

El procedimiento preferido de la presente invención y los productos producidos con él, se ilustran en los siguientes ejemplos 1 a 6. Además, se ilustran en particular el procedimiento preferido para reticular materiales de poliuretano celulares y los nuevos productos producidos de este modo.

#### EJEMPLO I

Con referencia de la Figura III, un recipiente de forma rectangular 21 abierto por un costado y de dimensiones interiores de 80 mm. por 290 mm. por 380 mm. fué equipado con una tapa 20. El recipiente 21 y la tapa 20 estaban hechos de acero y fueron unidos entre si mediante pernos 17, 18 y 19 espaciados a distancias de 25 mm alrededor de la tapa 20. El recipiente 21 y la tapa 20 fueron ajustados uno con otro para formar una cámara cerrada estanca al aire 22. En el recipiente 21 se montaron tubos de entrada y de salida 23 y 24 provistos de válvulas. A través de la tapa 20 se montaron un par de terminales de chispómetro 25 y 26, aislados de la misma mediante los aisladores 15 y 16. Los terminales de chispómetro 25 y 26 fueron



conectados mediante conductores 13 y 14 al lado de alta (15.000 voltios) de un transformador T. En paralelo con el lado de alta del transformador T y entre los conductores 13 y 14 fué dispuesto un condensador  $C_1$  conectado al secundario del transformador. El lado de baja del transformador T fué conectado a una fuente de corriente alterna de 115 voltios, disponiéndose en este circuito un interruptor S.

En la cámara 22 se colocó una muestra de material de poliuretano celular que tenía aproximadamente las mismas dimensiones que el interior de la cámara 22 formada por el recipiente 21 y la tapa 20. La muestra era un material celular de poliuretano de poliéster flexible y coloreado con carbón vegetal, de una densidad de aproximadamente  $0,032 \text{ kg/cm}^3$  y que contenía aproximadamente 45 células por cada 25 mm. lineales. La tapa 20 fué unida mediante pernos al recipiente 21 formando así una cámara herméticamente cerrada 22. Entre la muestra y los costados del recipiente 21 y el interior de la tapa 20 no quedaban espacios vacíos.

Se extrajo el aire de la muestra y de la cámara 22 utilizando una bomba de vacío de tipo usual conectada al tubo abierto 23, manteniendo cerrado el tubo 24. La presión fué reducida hasta 0,1 mm. de mercurio aproximadamente, y se cerró el tubo 23. En la cámara evacuada se introdujo a través del tubo 23, hasta una presión de media atmósfera absoluta, una mezcla de 2 : 1 en volumen de oxígeno y gas natural (aproximadamente 90 % de metano y aproximadamente 10 % de diluyentes y otros alcanos inferiores) respectivamente, a la temperatura ambiente. Seguidamente, se cerró este tubo 23.

Se inició una chispa entre los terminales del chisporómetro 25 y 26 en el interior de la cámara 22, cerrando el



interruptor S, y se inflamó la mezcla gaseosa del interior de la cámara 22 y del interior de la muestra. La mezcla gaseosa tenía poder calorífico de 1,5 kilocalorías/litro.

Una vez completada la combustión, se eliminaron los productos de combustión gaseosa limpiando la cámara 22 y la muestra con aire limpio teniendo abiertos los tubos provistos de válvulas 23 y 24. Seguidamente, se sacó la muestra de la cámara 22 y se examinó.

Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada. Las superficies de la muestra reticulada habían sido tratadas por calor. La muestra no había sido dañada por la combustión de la mezcla gaseosa.

El procedimiento del Ejemplo I fué repetido utilizando materiales celulares de poliuretano de poliéster que tenían un mayor número de células por cada 25 mm. El ejemplo II es ilustrativo.

#### EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, utilizando una muestra de poliuretano de poliéster celular flexible, que tenía una densidad de aproximadamente  $0,032 \text{ kg/cm}^3$  y que contenía aproximadamente 60 células por 25 mm. lineales y que era de color verde claro.

La cámara 22 fué evacuado y llenada con una mezcla de 2 : 1 en volumen de oxígeno y gas natural, respectivamente, hasta una presión absoluta a la temperatura ambiente de  $2/3$  de una atmosfera.

Se prendió fuego a la mezcla gaseosa provocando así la combustión. La mezcla gaseosa tenía un contenido de aproximadamente 0,96 kilocalorías/litro.



La muestra fué sacada de la cámara 22 y examinada, después de limpiarla primeramente con aire limpio para eliminar los productos de combustión. Se encontró que la muestra había sido completamente reticulada y sus superficies tratadas por calor. En todos los demás aspectos, la muestra era comparable a la producida en el Ejemplo I.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando un material celular de poliuretano de poliéster de aproximadamente 100 células por 25 mm. El Ejemplo II es ilustrativo.

10

EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos I y II, utilizando un material celular de poliuretano de poliéster adipato, flexible y coloreado de rosa, que contenía unas 100 células por 25 mm. lineales y que tenía una densidad de aproximadamente 0,032 kg/cm<sup>3</sup>. En la cámara 22 se introdujo una muestra de oxígeno y gas natural en proporción de 2 a 1 en volumen, hasta una atmósfera de presión absoluta y a la temperatura ambiente. La mezcla combustible fué inflamada y tenía un contenido de energía calorífica de aproximadamente 3 kilocalorías/litro.

15

20

La muestra fué sacada de la cámara 22, encontrándose que estaba completamente reticulada, y sus superficies tratadas por calor. El producto era comparable en todos los aspectos al producido en el Ejemplo I.

25

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, utilizando un material celular de poliuretano de poliéster con pocas células por 25 mm. lineales. El ejemplo IV es ilustrativo.

EJEMPLO IV

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando

30

197345



un material celular de poliuretano de poliéster flexible y de color tostado, que contenía unas 10 células por 25 mm. lineales y que era de aproximadamente  $0,032 \text{ kg/cm}^3$  de densidad.

5 La cámara 22 fué evacuada y llenada con una mezcla de oxígeno y gas natural, respectivamente, en proporción de 2 a 1 en volumen, hasta una presión absoluta de media atmósfera a la temperatura ambiente.

La mezcla gaseosa fué inflamada provocando así la combustión. La mezcla gaseosa tenía un contenido de energía calorífica de aproximadamente 1,5 kilocalorías/litro.

La muestra fué sacada de la cámara 22 y examinada, después de limpiarla primeramente con aire limpio para eliminar los productos de combustión. Se encontró que la muestra estaba  
15 completamente reticulada y sus superficies tratadas por calor. En todos los demás aspectos, la muestra era comparable a la producida en el Ejemplo I.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, utilizando un material celular de poliuretano de poliéster flexible. Los  
20 ejemplos V y VI son ilustrativos.

#### EJEMPLO V

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, utilizando un material celular de poliuretano de poliéster de tipo prepolímero, flexible y coloreado de amarillo, que tenía células  
25 de un diámetro comprendido en un margen de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 0,3 mm, con una distribución casual del tamaño de las células. La cámara 22 fué cargada con una mezcla de oxígeno y gas natural, respectivamente, en proporción de  
30 2 a 1 en volumen, hasta una atmósfera de presión absoluta y



a la temperatura ambiente, y fue inflamada. El poder calorífico del combustible era de unas 3 kilocalorías/litro.

Después de insuflar aire limpio a través de la muestra, fue sacada de la cámara 22 y examinada. Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada y sus superficies tratadas por calor. Se descubrió que la muestra era comparable en todos los aspectos a la producida en el Ejemplo I.

EJEMPLO VI

Se repitió el procedimiento del Ejemplo V, utilizando un poliuretano de poliéter celular obtenido directamente, de color blanco, y flexible, que tenía células de aproximadamente 0,3 mm de diámetro y una densidad de aproximadamente 0,024 kg/cm<sup>3</sup>. La cámara 22 fue cargada hasta una atmósfera de presión absoluta con una mezcla de oxígeno y gas natural en proporción de 2 a 1 a la temperatura ambiente. La mezcla gaseosa fue inflamada, para provocar así la combustión. La mezcla gaseosa tenía un contenido de poder calorífico de aproximadamente 3 kilocalorías/litro.

La muestra fue sacada de la cámara 22 y examinada, después de limpiarla primeramente con aire limpio para eliminar los productos de combustión. Se descubrió que la muestra estaba completamente reticulada y sus superficies fueron tratadas por calor. En todos los demás aspectos la muestra era comparable a la producida en el Ejemplo I.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, utilizando diferentes tipos de materiales de poliuretano celulares con carga y sin carga, incluidos los materiales de poliuretano celulares semirrígidos y flexibles, y materiales de poliuretano celulares que contenían retardadores de la com-



bustión o de la inflamación o germicidas en densidades de  
menos de 0,016 kg/cm<sup>2</sup> hasta más de 0,448 kg/cm<sup>3</sup>, encontran-  
dose que eran fácilmente reticulados mediante el procedi-  
miento de la presente invención. Se encontró, en particular  
5 que se podían tratar por el procedimiento de la presente  
invención, para producir un material reticulado, materia-  
les de poliuretano celulares de todos los tamaños de célu-  
las, densidades y colores y composiciones. Se encontró,  
además, que la pérdida de densidad por reticulación era  
10 muy pequeña:

Se encontro que se conseguían resultados óptimos quan-  
do la muestra llenaba esencialmente por completo la cámara  
como en los Ejemplos I a VI, eliminando así grandes espacios  
vacíos entre las paredes del recipiente y la tapa. También  
15 se encontró que para llenar espacios vacíos grandes podía  
ser utilizado muy eficazmente un relleno de glóbulos de plas-  
tico. Se encontró que esto reducía o eliminaba los efectos  
de las ondas de la detonación o de choque que podrían tener  
lugar por la combustión de la mezcla gaseosa si hubiera pre-  
20 sentes grandes volúmenes vacíos. Estas ondas de detonación  
o de choque tienen tendencia a deformar la muestra. Se encon-  
tró que cuando había presentes grandes volúmenes vacíos y  
la muestra había sido deformada por la combustión de la mez-  
cla gaseosa, había que tratarla de manera especial para  
25 restablecer su forma original como se indica en lo que si-  
gue.

Un método más para eliminar o reducir los efectos  
de las ondas de detonación o de choque procedentes de la  
combustión de la mezcla gaseosa, era colocar el dispositi-  
30 vo de descarga por chispa en el centro de la tapa. Esto pro-

197345



porcionaba un medio de distribuir con relativa uniformidad las presiones casi instantáneas producidas dentro de la cámara. Un medio para eliminar esencialmente los efectos de tales ondas de detonación o de choque era disponer el chis-  
5 pómetro en el centro geométrico de la muestra y dentro de ella, y conectar el dispositivo de descarga por chispa de tal manera que la chispa iniciara la combustión en el centro de la probeta. Otro medio más de reducir al mínimo el efecto de las ondas de detonación o de choque es utilizar  
10 solamente la cantidad de combustible suficiente para llevar a cabo la reticulación, sin que haya presente un gran exceso de la composición o mezcla combustible en todo el material celular. Adicionalmente, al aumentar el tamaño tanto de la cámara como de la probeta, disminuyó el efecto perjudicial  
15 de las ondas de detonación o de choque.

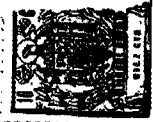
Se apreciará que cuando la cámara está llena únicamente con la mezcla combustible, tiene lugar por ignición una intensa detonación. Cuando se introducen en la cámara los materiales celulares poliméricos con la mezcla combustible,  
20 se reducen mucho los efectos de la combustión. Contrariamente a lo esperado, el efecto amortiguador de la esponja es tan grande que evita los daños.

El procedimiento preferido de los Ejemplos I a VI ilustra el uso de un recipiente rígido para la reticulación  
25 de materiales poliméricos celulares. Se encontró que se podían utilizar en el procedimiento de la presente invención, recipientes no rígidos. Son ilustrativos los Ejemplos VII y VIII.

#### EJEMPLO VII

30 Una muestra celular de poliuretano de poliéster, fle-

297345



xible y coloreado de azul, de unas 45 a 60 células por 25 mm, que medía 380 mm por 1420mm, por 1830 mm y que tenía una capa exterior de revestimiento en sus dos extremos opuestos, fue utilizada en este ejemplo. La muestra fue colocada en una bolsa de polietileno de película delgada (0,2032 mm de espesor), la cual estaba abierta por un extremo. Un tubo de acero de 5 cm fue fijado en la abertura de la bolsa de polietileno ajustándolo herméticamente, para cerrar de este modo la abertura. El tubo tenía una bujía de encendido montada lateralmente y estaba conectada eléctricamente como en el Ejemplo I. El extremo del tubo opuesto al extremo de entrada en la bolsa de polietileno estaba provisto de un tubo de entrada con válvula.

La bolsa de polietileno y la muestra fueron esencialmente evacuados de aire a continuación, y se introdujo en la bolsa de polietileno a la presión atmosférica una mezcla de oxígeno y gas natural, respectivamente, en proporción de 2 a 1 en volumen, hasta que la muestra estuvo completa y uniformemente cargada con la mezcla combustible. La mezcla gaseosa fue inflamada a continuación, por medio de la bujía de encendido, provocando la combustión de los gases. La combustión de los gases hizo que la bolsa de polietileno se desgarrara, produciéndose un fuerte ruido por la combustión. La muestra fue limpiada con aire a continuación, para eliminar los productos de combustión.

Seguidamente, se examinó la muestra encontrándose que estaba completamente reticulada y que sus superficies habían sido tratadas por calor. Se encontró que el producto era comparable al producido en el Ejemplo I.



EJEMPLO VIII

En este ejemplo se utilizó el procedimiento y equipo del Ejemplo VII. En la bolsa de polietileno se colocó un poliuretano de poliéster, flexible, provisto de una capa exterior y coloreado de verde, que tenía unas 10 células por cada 25 mm y que medía 380 mm por 1220 mm por 1200 mm. Después de evacuar la bolsa, se ajustó la presión hasta una atmósfera absoluta, introduciendo unos 14 volúmenes de una mezcla de aire y oxígeno (300 volúmenes de aire mezclados con 250 volúmenes de oxígeno a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica), junto con unos 4,2 volúmenes de gas natural a la temperatura ambiente.

La mezcla gaseosa fue inflamada, provocando así la combustión. La mezcla gaseosa tenía un contenido de energía calorífica de una kilocaloría/litro aproximadamente.

El producto resultante fue sometido a limpieza con aire limpio para eliminar los productos de combustión. Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada, y que sus superficies habían sido tratadas por calor. En todos los demás aspectos, la muestra era comparable a la producida en el Ejemplo I.

Se empleó aire para diluir la mezcla de oxígeno y gas natural en el Ejemplo VIII, con el fin de evitar la destrucción de la muestra. Se encontró que cuando se utilizaba una mezcla de igual contenido de oxígeno y gas natural y bajo condiciones idénticas a las del Ejemplo VIII, la muestra se quemaba muy mal y era dañada. De este modo, la dilución de la mezcla de gas natural y oxígeno con aire proporcionó un medio sencillo de regular la energía de la mez-

257345



la combustible.

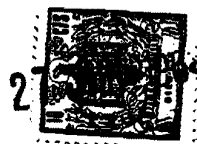
5 El procedimiento de los Ejemplos VII y VIII fue repetido utilizando muchas muestras diferentes que contenían un número mayor o menor de células por 25 mm. Se encontró que el producto era comparable al producido en los Ejemplos I a VI. Además, por el procedimiento de los ejemplos VII y VIII se reticularon muchos materiales diferentes de poliuretano de poliéster y de poliéster flexibles y semiflexibles en una diversidad de colores, con buen resultado.

10 No se prefiere el procedimiento de los Ejemplos VII y VIII debido al fuerte ruido producido por la combustión de la mezcla gaseosa y debido a la rotura del recipiente flexible por ignición. Se prefiere, así el procedimiento de los Ejemplos I a VI.

15 En el procedimiento de la presente invención se pueden utilizar diversas composiciones combustibles. Las composiciones preferidas constan de una mezcla combustible de un material oxidable y un material oxidante. Cuando se emplean los medios de ignición apropiados, se pueden utilizar otras composiciones combustibles. De este modo, por ejemplo, se puede utilizar como medio de ignición un impulso o señal luminosa intenso, tal como el de un tubo de destellos, pudiéndose utilizar como composición combustible dióxido de nitrógeno o diversos nitritos de alcohol. Todas estas variaciones de las composiciones combustibles están dentro del alcance de la presente invención.

20 El hidrógeno es el material oxidable preferido debido a su coste relativamente bajo y a su facilidad de adquisición, y debido a que la mezcla inicial tiene una densidad relativamente baja, la cual, combinada con el volumen redu-

30

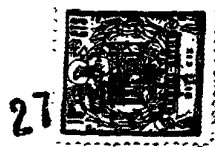


cido del producto final de la reacción con el oxígeno, sirve para reducir al mínimo los efectos perjudiciales de cualquier onda de choque o de detonación formada; sin embargo, son adecuados muchos otros materiales oxidantes.

5 En particular, se pueden utilizar alcanos, alquenos o alquinos inferiores que contengan de 1 a 10 átomos de carbono tales como metano, etano, propano, pentano, octano, decano, etileno, propileno, acetileno y metilacetileno, individualmente o en mezcla. Otros materiales oxidantes que pueden ser  
10 utilizados, son por ejemplo: amoníaco, hidracina, sulfuro de hidrógeno y diversos hidrocarburos tales como gasolina. Se apreciará que los materiales oxidantes líquidos pueden ser utilizados simplemente calentándolos hasta el estado gaseoso antes de su introducción en la cámara, o calentándolos después de su introducción en la cámara, o introduciéndolos a presiones lo suficientemente bajas para hacer  
15 que se volatilicen a las temperaturas ambiente en la cámara. También es posible utilizar materiales oxidantes líquidos por sí mismos. Se prefieren menos los materiales oxidantes que son sólidos bajo las condiciones de operación, debido a la dificultad de introducirlos en la muestra.

20 Son materiales oxidantes adecuados, por ejemplo aire oxígeno, ozono y los diversos perboratos. Se apreciara, sin embargo, que se prefiere el oxígeno. Además, se prefiere utilizar materiales oxidantes que sean gaseosos a la temperatura ambiente, tales como aire, oxígeno o aire rico en oxígeno.  
25

Los ejemplos IX a XII son ilustrativos del uso de otros materiales oxidantes además del gas natural.



EJEMPLO IX

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo I. Se utilizó también, una muestra idéntica. Como material oxidante se empleó hidrógeno, mezclado con oxígeno en proporción de 2 a 1 en volumen. La mezcla gaseosa fue introducida en la cámara 22 hasta una atmosfera absoluta de presión. La mezcla gaseosa fue inflamada como en el Ejemplo I.

Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada y que sus superficies habían sido tratadas por calor.

EJEMPLO X

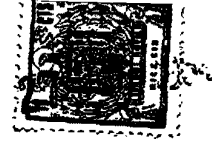
Se utilizó el procedimiento del Ejemplo I, así como una muestra idéntica. Después de la evacuación de la cámara 22, se introdujo gasolina blanca en la cámara 22, a través de una válvula de entrada (aproximadamente 0,2 cc. de gasolina por 930 cc. de volumen del recipiente) junto con oxígeno a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente. La mezcla resultante era gaseosa. La mezcla fué inflamada como en el Ejemplo I.

Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada y que sus superficies habían sido tratadas por calor.

EJEMPLO XI

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo I. La muestra era un poliuretano de polieter celular, de color blanco, de una densidad de 0,027 kg/cm<sup>3</sup>. Como material oxidante se utilizó gas de petróleo licuado (esencialmente propano) en una mezcla con oxígeno, respectivamente, de 1 a 5 en volumen. La mezcla gaseosa fué introducida a la temperatura ambiente en

297345



la cámara 22 hasta una presión absoluta de media atmósfera y, seguidamente, fué inflamada. Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada y que sus superficies habían sido tratadas por calor.

5

#### EJEMPLO XII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo XI, a excepción de que se reticó un poliuretano de poliéster de aproximadamente  $0,032 \text{ kg/cm}^3$  y de unas 60 células por 25 mm, con una  
10 mezcla de acetileno y oxígeno respectivamente, en proporción de 2 a 5, a la temperatura ambiente y a una atmósfera de presión absoluta.

Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada y que sus superficies habían sido tratadas por calor.

15 Ilustrativo de una variación de las condiciones de reticulación es el uso de aire e hidrógeno a presión superior a la atmosférica, en el Ejemplo XIII.

#### EJEMPLO XIII

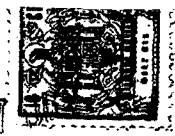
20 Se utilizó el procedimiento del Ejemplo XI, empleándose, también, una muestra idéntica, a excepción de que se introdujo una mezcla combustible a la temperatura ambiente hasta una presión de 2,1 atmósferas absolutas que consistía en 1,5 partes de aire por 0,6 partes de hidrógeno en volumen. Se-  
25 guidamente, se infló la mezcla combustible.

Se encontró que la muestra había sido completamente reticulada y que sus superficies habían sido tratadas por calor.

Se apreciará que se pueden emplear excesos molares de los materiales oxidantes u oxidables. En ciertos casos, es  
30 conveniente un exceso molar de uno u otro, con el fin de comu-

297345

27



nicar propiedades diferentes a la superficie del material celular que está siendo reticulado. Por ejemplo, ciertas esponjas de poliuretano de polieter que son muy susceptibles de variar de color, pueden ser reticuladas sin graves efectos de variación de color, con una mezcla de hidrogeno y oxigeno que contenga un gran exceso de hidrogeno sobre las proporciones estequimetricas, esto se ha llevado a cabo utilizando una proporción de hidrogeno a oxígeno de 3,3 a 1, a una atmosfera absoluta de presión final de la mezcla y a la temperatura ambiente en el momento de la ignición.

Se utilizó el procedimiento de la presente invención para reticular materiales celulares polimericos con tamaños de las células muy variables. Se encontró que al aumentar el número de células por 25 mm en el material celular, habia de ser mayor el contenido de energia de la mezcla combustible por unidad de volumen. Se cree que esto se debe a la relación proporcionalmente mayor del área superficial de la célula respecto del volumen de célula de células más pequeñas. Se encontró que la energia producida por combustión era regulada con facilidad ajustando la presión de la mezcla gaseosa en la cámara. Esto puede verse en los Ejemplos I a VI. Se encontró, además, que la energia producida por combustión podia ser fácilmente regulada mediante el uso de diluyentes gaseosos. Esto se ve en el Ejemplo VIII. Se encontró, además, que era conveniente utilizar solamente la cantidad mínima de energia necesaria para provocar la reticulación, con el fin de reducir al mínimo los problemas del pandeo o deformación. Todas estas variaciones del procedimiento están dentro del alcance de los expertos en la técnica y se trata de incluirlas en el alcance de la presente invención.

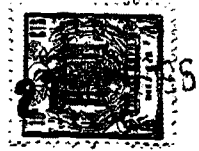
297343



La ignición de la mezcla gaseosa combustible puede ser llevada a cabo por cualquier medio conveniente. Se pueden utilizar dispositivos de chispa, tales como bujías de encendido, así como el terminal de chispómetro ilustrado en la Figura III. En ciertos casos, puede encontrarse ventajosa la ignición múltiple simultánea en diferentes puntos separados a distancia alrededor de la cámara.

En ciertos casos, tales como cuando estaban presentes grandes volúmenes vacíos en el método del Ejemplo I, la combustión hizo que los materiales orgánicos celulares, tales como los materiales celulares de poliuretano, que estaban siendo reticulados, se solidificaron por calor en una forma comprimida y arrugada. Se encontró que la forma original del material celular orgánico que estaba siendo reticulado, podía ser fácilmente restablecida mediante el uso de un fluido calentado, tal como mediante tratamiento por vapor de agua. El producto reticulado puede, así, ser en general fácilmente restablecido a su forma original no arrugada.

El procedimiento de la presente invención es adaptable para reticular todo material celular de diferentes tamaños y formas. Por ejemplo, se encontró que una muestra de poliuretano que medía 380 mm. por 1.420 mm. por 1.830 mm. era fácilmente reticulada mediante el procedimiento de la presente invención. Esto se demuestra en el Ejemplo VII. En ciertos casos, se prefiere dejar la capa externa sobre la muestra para evitar la contaminación del material celular de poliuretano subyacente debido a las manipulaciones. Sobre los artículos moldeados, el procedimiento de combustión de la presente invención hace también la capa exterior superficial muy permeable, lo cual es particularmente útil en las aplicaciones para asien-



El procedimiento de combustión de la presente invención puede ser utilizado para reticular parcialmente materiales celulares, en particular materiales celulares de poliuretano. Son ilustrativos los Ejemplos XIV y XV.

5

#### EJEMPLO XIV

Se utilizó el equipo empleado en el Ejemplo I. Se empleó el procedimiento del Ejemplo IX. En la cámara 22 se colocó una muestra de poliuretano de poliéster, de color tostado, que tenía una densidad de aproximadamente  $0,032 \text{ kg/cm}^3$  y que contenía unas 10 células por cada 25 mm. lineales. La cámara 22 fué cerrada y evacuada hasta una presión de 686 mm. de mercurio, introduciéndose seguidamente en la cámara 22 y en la muestra una mezcla de hidrógeno y oxígeno en una proporción estequiométrica de 2 a 1 en volumen respectivamente, hasta que la presión fué de  $1/3$  de 1 atmósfera a la temperatura ambiente. La mezcla gaseosa fué inflamada como en el Ejemplo I.

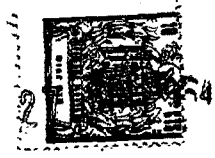
La muestra fué sacada de la cámara, encontrándose que habían sido eliminadas de un 25 a un 50 % aproximadamente de las paredes o membranas de las células. Las superficies del producto habían sido tratadas por calor.

#### EJEMPLO XV

Se usó el procedimiento, tipo de muestra y equipo del Ejemplo XI. La presión de la mezcla gaseosa en la cámara 22 era de  $1/2$  a 1 atmósfera a la temperatura ambiente.

Se encontró que el producto estaba reticulado en un 50 a un 75 % aproximadamente, y que las superficies habían sido tratadas por calor.

297345



Se puede ver, de este modo, de los Ejemplos XIV y XV que la reticulación parcial puede ser fácilmente llevada a cabo regulando la presión de la mezcla combustible en la cámara. Ajustando la presión de la mezcla combustible hasta un poco menos de la requerida para una reticulación total, pero manteniendola todavía suficientemente elevada para producir una propagación de la combustión por toda la esponja al ser inflamada, se produce una reticulación parcial mediante la eliminación al azar de algunas paredes de las células y no de otras. Estos productos parcialmente reticulados son particularmente útiles para diversas aplicaciones de filtración.

El procedimiento de la presente invención puede ser utilizado para reticular materiales celulares poliméricos que no tienen células interconectadas. El término "interconectado" como se utiliza aquí, significa que por lo menos algunas de las células del material celular están comunicadas entre sí, es decir que algunas de las membranas entre células contiguas tienen aberturas. Por ejemplo, en general los materiales celulares de poliuretano flexibles y semiflexibles tienen un número de células interconectadas. En general, los poliuretanos rígidos son de células cerradas, aunque se conocen los que tienen células interconectadas. Tanto los materiales celulares cerrados como los materiales celulares interconectados pueden ser reticulados mediante el procedimiento de la presente invención.

Si el material celular tiene células interconectadas; entonces el procedimiento de los Ejemplos I a XV puede ser utilizado sin modificación. Además, en ciertos casos, los materiales de células cerradas pueden ser reticulados por

287345



repetidas exposiciones a ciclos de combustión. Otra alternativa es tratar previamente el material celular polimérico de células cerradas para interconectar algunas de las células. Cuando el material celular polimérico puede ser sometido a pretratamiento hasta interconectar las células por lo menos parcialmente, se prefiere esto porque el material celular polimérico producido es más fácilmente reticulado por el procedimiento de la presente invención.

Un medio de someter a tratamiento previo un material celular polimérico hasta interconectar las células por lo menos parcialmente, está ilustrado en particular por el ejemplo siguiente XVI. En este ejemplo, se perforó mecánicamente un poliuretano rígido de células cerradas, para interconectar por lo menos una parte de estas células.

#### EJEMPLO XVI

Se utilizó una muestra de poliuretano rígido, de células cerradas, del tipo conocido en la técnica, que medía aproximadamente 80 mm por 290 mm por 380 mm.

La muestra fue perforada mecánicamente a la temperatura ambiente, de tal manera que se abrieran por lo menos algunas de las células cerradas. La operación de perforación interconectó algunas de las células de la muestra, siendo una técnica utilizada originalmente en la industria de la esponja de uretano flexible para interconectar las células de esponjas de células cerradas.

Seguidamente, se repitió el procedimiento del Ejemplo IX, utilizando el mismo equipo, mezcla gaseosa y condiciones. Después de completar la combustión, se sacó la muestra de la cámara 22 y se examinó.

297345



Se encontró que el producto estaba reticulado esencialmente por completo. Además, las superficies de la estructura celular restante habían sido tratadas por calor.

5 Se pueden utilizar otros medios de tratamiento previo de los materiales celulares poliméricos cerrados para interconectar las células. Todas estas variaciones están dentro del alcance de la presente invención.

10 Se apreciará que cuando las células están interconectadas el agente de hinchamiento volátil, tal como freón<sub>T.M.</sub> escapa y se pierde y que todo lo que queda es el material celular polimérico sólido. Cuando este material es reticulado, el producto reticulado tiene una densidad comparable.

15 Se comprobó la pérdida de densidad de los productos de los Ejemplos I a XVI resultantes de la reticulación por el procedimiento de la presente invención, y se comparó con la de los productos reticulados según la técnica anterior. Se encontró que la pérdida de densidad provocada por el procedimiento de la presente invención, era, en general, inferior al 5%. Se encontró, además, que los productos de poliuretano reticulados de la presente invención tenían propiedades físicas superiores, las cuales se creen debidas al tratamiento térmico de la estructura de esqueleto que queda después de la reticulación, mediante la combustión de la mezcla gaseosa.

20 Las propiedades mejoradas se ilustran en las tablas siguientes de II a VIII. El ensayo entero fué efectuado por métodos normalizados en la industria de la esponja de poliuretano. Los diversos materiales ensayados se exponen en la Tabla I.

30

297345

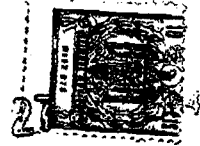


TABLA I  
(Materiales)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Material</u>	<u>Tamaño de poro</u>	<u>Color</u>	
5.	1	poliuretano de poliés- ter	10	Carbón vegetal
	2	poliuretano de poliés- ter	20	amarillento
	3	poliuretano de poliés- ter	100	rosa
	4	poliuretano de polié- ter	10	amarillo

10

TABLA II  
(Densidad, kilogramos/centímetro cúbico)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control no tra- tada</u>	<u>Tratada por el procedimien- to de la presente invención</u>	
	1	0,028	0,026
15	2	0,029	0,029
	3	0,027	0,027
	4	0,044	0,044

20

TABLA III  
(Resistencia a la tracción, kilogramos/centímetro cuadrado)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Tratada por el procedimiento de la presente invención</u>	
	1	0,83	1,49
	2	1,34	1,99
25	3	2,57	3,61
	4	0,72	0,92

297345

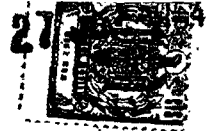


TABLA IV

(Alargamiento, porcentaje)

<u>Numero de la muestra</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Tratada por el procedimiento de la presente invención</u>
1	125	325
2	190	330
3	320	415
4	115	240

TABLA V

(Módulo de tracción (-), kilogramos/centímetro cuadrado)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control, no tratada</u>	<u>Tratada por el procedimiento de la presente invención</u>
1	0,76	0,59
2	0,94	0,85
3	1,01	0,99
4	0,69	0,57

(-) Módulo de tracción, definido como el esfuerzo necesario para producir una deformación de la unidad; es una buena medida de la rigidez de una esponja.

TABLA VI

(Resistencia al desgarramiento, kilogramos/centímetro cuadrado)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Tratada por el procedimiento de la presente invención</u>
1	0,20	0,48
2	0,18	0,52
3	0,22	0,34
4	0,98	0,35

237345



TABLA VII

(Deformación por compresión (-), porcentaje)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Tratada por el procedimiento de la presente invención</u>
1	13	37
2	11	22
3	36	22
4	20	19

(-) Definida como la pérdida de espesor de una probeta por compresión hasta un 50% de su espesor inicial durante 22 horas a 70°C, expresada como porcentaje de la distancia comprimida (Método B ASTM).

TABLA VIII

(Tolerancia a la carga (-), kilogramos/centímetro cuadrado)

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control no tratada</u>		<u>Tratada por el procedimiento de la presente invención</u>			
	<u>25%</u>	<u>50%</u>	<u>66%</u>	<u>25%</u>	<u>50%</u>	<u>66%</u>
1	0,074	0,083	0,109	0,052	0,057	0,076
2	0,063	0,067	0,088	0,054	0,061	0,084
3	0,075	0,092	0,141	0,062	0,068	0,092
4	0,032	0,045	0,071	0,029	0,039	0,062

(-) Presión necesaria para comprimir estas probetas en el porcentaje indicado.

Las probetas similares a las utilizadas para los ensayos indicados en las Tablas I a VIII fueron sometidas a dos ensayos de envejecimiento acelerado diferentes y utilizados comúnmente, de tal manera que las probetas reticuladas por el procedimiento de combustión de la presente invención pudieran ser comparadas con las probetas de control no tra-

237345



tadas. Un grupo de probetas fue sometido a envejecimiento térmico en seco (DHA). En este ensayo, los materiales de ensayo reticulados y las muestras de control no tratadas fueron sometidos a una temperatura de 140°C durante 7 días, en una cámara de calentamiento cerrada y seca, y, seguidamente, fueron sometidos a ensayo. El segundo ensayo utilizado fue someter los materiales de ensayo reticulados y las muestras de control no tratadas a la acción de un autoclave (AUTO) con vapor de agua saturado a 1,05 kilogramos/cm<sup>2</sup> manométricos, durante 5 horas, y, seguidamente, someterlos a ensayo. Los resultados se indican en las Tablas IX a XIII.

TABLA IX

(Resistencia a la tracción después de envejecimiento, kilogramos/centímetro cuadrado)

15

<u>Número de la muestra</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Procedimiento de combustión</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Procedimiento de combustión</u>
1	0,70	0,11	0,69	1,13
2	1,09	1,26	0,86	1,67
3	2,10	2,10	1,99	2,81
20 4	0,08	1,25	0,76	0,92

TABLA X

(Resistencia al desgarramiento después de envejecimiento, kilogramos/centímetro cuadrado)

25

<u>Número de la muestra</u>	DHA		AUTO	
	<u>Control no tratada</u>	<u>Procedimiento de combustión</u>	<u>Control no tratada</u>	<u>Procedimiento de combustión</u>
1	0,266	0,39	0,26	0,43
2	0,315	0,38	0,28	0,47
3	0,350	0,31	0,29	0,36
4	0,011	0,18	0,21	0,32

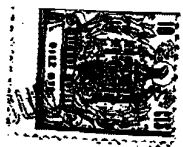


TABLA XI

Alargamiento después de envejecimiento, porcentaje)

	Número de la muestra	DEA		AUTO	
		Control no tratada	Procedimiento de combustión	Control no tratada	Procedimiento de combustión
5	1	225	280	165	350
	2	225	355	260	415
	3	500	470	505	515
	4	34	50	200	255

10

TABLA XII

(Deformación por compresión después de envejecimiento (-), porcentaje)

	Número de la muestra	DEA		AUTO	
		Control no tratada	Procedimiento de combustión	Control no tratada	Procedimiento de combustión
15	1	10	8	78	37
	2	12	10	54	34
	3	20	8	74	71
	4	57	17	18	16

(-) Referida a la Table VII.

20

TABLA XIII

(Tolerancia a la carga después de envejecimiento (-), kilogramos/centímetro cuadrado)

	Número de la muestra	DEA		AUTO		
		Control no tratada	Procedimiento de combustión	Control no tratada	Procedimiento de combustión	
25	NUESTRA 1					
	Deformación	25%	0,070	0,042	0,055	0,047
	"	50%	0,077	0,048	0,056	0,049
	"	66%	0,046	0,068	0,060	0,053

167345



MUESTRA 2

Deformación	25 %	0,063	0,043	0,051	0,044
"	50 %	0,074	0,049	0,053	0,046
"	66 %	0,105	0,064	0,055	0,049

5

MUESTRA 3

Deformación	25 %	0,070	0,060	0,039	0,039
"	50 %	0,087	0,085	0,047	0,043
"	66 %	0,133	0,091	0,055	0,047

10

MUESTRA 4

Deformación	25 %	0,011	0,012	0,021	0,015
"	50 %	0,015	0,015	0,025	0,017
"	66 %	0,022	0,025	0,032	0,022

15

(-) Se hace referencia a la TABLA VIII.

Como puede verse por los datos indicados en las Tablas II a VIII, los materiales de poliuretano reticulados de la presente invención tienen, en la mayor parte de los casos, propiedades muy superiores cuando se comparan con un material de control no tratado. Se encontró, además, como puede verse de las tablas IX a XIII, que las características de envejecimiento son, en general, mejores que las de los materiales de control no tratados. Se encontró, además, que los materiales reticulados de la presente invención eran igualmente superiores a los materiales reticulados de la técnica anterior.

20

25

De los ejemplos precedentes se apreciará que el procedimiento de la presente invención es muy rápido. La combustión de la mezcla gaseosa tiene lugar en menos de un segundo. Las otras operaciones del procedimiento son también rápidamente ejecutadas. No hay operación de secado como en el procedimien-

30

297345



to de la técnica anterior, lo que reduce considerablemente la duración del procedimiento y el equipo. Se pueden reticular materiales celulares poliméricos de cualquier tamaño y forma. Estos factores contribuyen materialmente a reducir el equipo y los costes de elaboración, dando como resultado un procedimiento que es sencillo y económico.

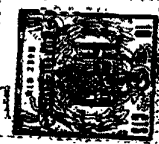
Se apreciará que el procedimiento de combustión de la presente invención puede ser utilizado para reticular materiales celulares poliméricos moldeados, con o sin una cubierta exterior superficial. Así, por ejemplo, mediante el procedimiento de la presente invención se pueden reticular almohadillas y amortiguadores de primera clase hechos de materiales celulares de poliuretano. En ciertos casos, esto puede efectuarse de una manera directa en el molde de formación o de esponjamiento. Se encontró que en estos artículos de fabricación, las características de elasticidad eran notablemente aumentadas por reticulación mediante el procedimiento de combustión de la presente invención.

La elasticidad fué determinada midiendo la altura a que rebota una bola de acero desde la superficie de un material celular polimérico flexible, tal como los poliuretanos flexibles de poliéster y de poliéter. Se encontró que un cojín moldeado, normal, de poliuretano de poliéster tenía un aumento del 90 % del rebote cuando había sido reticulado por el procedimiento de combustión de la presente invención. Un material similar reticulado parcialmente (50 % aproximadamente) mostraba un aumento del rebote de un 33 %. El mismo material cargado con sulfato bórico en su preparación para mejorar sus características de deformación bajo carga, mostró un aumento de las características de rebote de un 23 por ciento



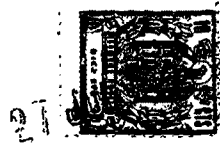
cuando habia sido reticulado por el procedimiento de combustión de la presente invención. Se encontró, además, que con poliuretanos de poliéster en material en placas normal (no moldeado), los materiales con 10 células por 25 mm. presentaban un aumento del 54,5 por ciento; los materiales de 45 células por 25 mm. presentaban un aumento del 41,1 por ciento, y los materiales de 60 células por 25 mm. presentaban un aumento de un 48,4 por ciento. Se puede ver, así, que existe un aumento muy importante de propiedades de elasticidad cuando los materiales celulares poliméricos son reticulados por el procedimiento de combustión de la presente invención.

Se apreciará que cuando el término "proporcionar" se utiliza en relación con la introducción de la composición combustible, significa que ésta puede ser introducida durante la operación de esponjamiento o después de ella. De este modo, en ciertos casos, la composición combustible puede ser utilizada como agente de hinchamiento en la operación de esponjamiento. Por ejemplo, cuando se utiliza esta técnica no es necesario, interconectar las células y se eliminan las operaciones de evacuación y de carga del combustible del método del Ejemplo I. Se apreciará que la mezcla final dentro del material celular polimérico debe ser suficientemente combustible para permitir la propagación de la combustión por todo el material celular cuando se inflama, a pesar de los depresores o diluyentes de la combustión que puedan ser introducidos en las células por la reacción de esponjamiento o por otros componentes de la mezcla. La composición combustible puede ser introducida también en cualquier momento posteriormente a la operación de esponjamiento, en tanto no



se destruya el material celular polimerico. Se apreciará que se pueden utilizar otros medios para proporcionar la composición combustible en el material celular polimerico además de la evacuación por vacío y la carga subsiguiente de la composición combustible, tales como por compresión del material celular polimerico para eliminar el material gaseoso e introducción, seguidamente, de la composición combustible mientras se somete a descompresión el material celular polimerico. Todas estas variaciones están dentro del alcance de la presente invención.

Aunque la presente invención se refiere, principalmente, a la reticulación de materiales celulares polimericos mediante el procedimiento de combustión preferido descrito hasta ahora, el solicitante ha descubierto fundamentalmente que la reticulación de materiales celulares polimericos puede ser llevada a cabo mediante tratamiento térmico durante un período de tiempo relativamente breve. Como se hará más evidente, este concepto generico comprende varias invenciones distintas y, por otra parte, no relacionadas. De este modo, en el procedimiento generico de la presente invención, las membranas o ventanas de las células de un material celular polimerico son eliminadas mediante tratamiento térmico para producir así un producto reticulado. El concepto que se sustenta es que los medios utilizados para el tratamiento térmico deben crear una temperatura lo suficientemente elevada para eliminar las membranas o ventanas de las células del material celular polimerico, y, tambien, que el tratamiento debe ser de una duración de tiempo suficientemente corta para que no sea dañada la masa principal del material celular polimérico.



La reticulación por tratamiento térmico puede ser llevada a cabo mediante el uso de energía en diversas formas. Existen diversos procedimientos específicos para llevar a cabo la reticulación de materiales celulares poliméricos por tratamiento térmico. La elección respecto del procedimiento particular a utilizar depende de varios factores, tales como la versatilidad o multiplicidad de aplicaciones, economía y sencillez del procedimiento particular para la reticulación, y de la superioridad del producto reticulado producido. La consideración de estos factores determinan el que se prefiera el procedimiento de combustión de la presente invención, así como el producto producido, pero las invenciones expuestas en lo que sigue están dentro del concepto genérico de la presente invención.

De acuerdo con el procedimiento genérico de la presente invención, se reticulan materiales celulares poliméricos para formar materiales reticulados por tratamiento térmico; como resultado de ello, el material reticulado que queda tiene superficies que están tratadas por calor. El término "tratamiento térmico" está definido de manera general para que incluya el uso del calor solamente para reticular, para eliminar las membranas o las ventanas parcialmente o por completo de un material celular polimérico, en particular materiales celulares de poliuretano, y mediante el cual el material celular reticulado producido tiene por lo menos sus superficies expuestas tratadas por calor.

Como materiales de partida para producir los materiales reticulados por el procedimiento genérico de la presente invención, pueden utilizarse materiales celulares poliméricos que tengan por lo menos algunas células interconec-



tadas y que tengan un punto de fusión o una temperatura de volatilización igual o inferior a la temperatura inducida en las paredes o membranas de las células por la forma particular de tratamiento térmico. Los factores relacionados que determinan si un material celular polimérico puede ser reticulado por los medios particulares de tratamiento térmico, son: las temperaturas de volatilización, descomposición, deformación por el calor, reblandecimiento, despolimerización y/o fusión del material que está siendo reticulado; la relación entre la capacidad calorífica de las membranas del material celular y la capacidad calorífica de las intersecciones o cordones formados en las juntas de dos o más membranas (generalmente la capacidad calorífica de las membranas debe ser inferior a la de los cordones); la absorción de calor y las propiedades transmisoras de calor del material que está siendo reticulado y la energía de los medios particulares de tratamiento térmico, los cuales deben ser suficientes para elevar la temperatura de las membranas hasta el punto de destrucción, sin que sea suficiente para destruir también los cordones, teniendo en cuenta la capacidad calorífica, el calor específico y la conductividad y poder absorbente del calor del material que está siendo reticulado, y la duración del tratamiento térmico.

Otras dos solicitudes de Estados Unidos describen procedimientos no relacionados para la reticulación de materiales celulares poliméricos por tratamiento térmico, estando todas estas solicitudes y la presente solicitud cedidas a Chemotronics, Incorporated de Ann Arbor, Michigan.

El procedimiento descrito en la solicitud número de

297345



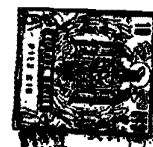
serie 253.603, presentada el 7 de marzo de 1963 por Henry C. Geen, como único inventor, utiliza un impulso luminoso para reticular materiales celulares. Un impulso luminoso de intensidad suficiente provoca la reticulación de un material celular polimérico que ha sido irradiado por el impulso luminoso. De este modo, se encontró que cuando se somete un material celular polimérico que tiene una estructura de esqueleto de espesor mayor que sus membranas, las membranas de las células que son volatilizables o destructibles por el calor, a un impulso luminoso de intensidad suficiente y durante un breve periodo de tiempo, se eliminan por medio de este tratamiento térmico una parte o todas las membranas de las células.

La figura IV es una vista de frente de una lámpara de destello que ilustra la lámpara helicoidal de destello utilizada en el equipo preferido de la presente invención para producir impulsos luminosos.

La figura V es un diagrama de circuito que ilustra esquemáticamente el equipo preferido de esta invención para la producción de impulsos luminosos.

Se ha descubierto que cuando un material celular orgánico que tiene una estructura de esqueleto de espesor mayor que sus membranas, siendo las membranas de las células volatilizables o destructibles por el calor, se somete a un impulso luminoso de intensidad o energía suficiente, se elimina una parte de las membranas de las células, o todas las membranas de las células. Además, se ha descubierto que el grado de reticulación puede ser controlado con precisión. Se ha descubierto, también que mediante el procedimiento de esta invención se producen nuevos productos reticulados.

297345



27

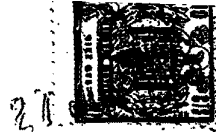
Los diversos materiales celulares de la técnica anterior fueron sometidos a un impulso luminoso de intensidad o energía suficiente para producir los materiales reticulados de esta invención. Existen varios medios para proporcionar este impulso luminoso.

El equipo utilizado en el procedimiento de la presente invención es una lámpara de destello cuya construcción ha sido indicada anteriormente en la técnica. En la Figura IV se ilustra una lámpara de destellos particular. En su forma más sencilla consiste en un tubo transparente 27, tal como un tubo de cuarzo, que tiene electrodos 28 empotrados en sus extremos de manera que los cierran herméticamente. Este tubo 27 puede tener esencialmente cualquier configuración deseada. El tubo 27 puede tener, por ejemplo, una configuración enrollada o helicoidal como en la Figura IV. El tamaño y configuración del tubo 27 depende, principalmente, de la aplicación. El tubo 27 está lleno de un material gaseoso 29.

Los gases preferidos son los que no dan productos que reaccionen con las superficies interiores de la lámpara de destello, siendo tales gases, por ejemplo, el xenón o el argón, los cuales están clasificados entre los gases raros en la tabla periódica de elementos. El material gaseoso se mantiene, generalmente, a una presión inferior a la atmosférica dentro de la lámpara de destello.

La Figura V ilustra un circuito esquemático que incorpora una lámpara de destello 30. Una batería de condensadores  $C_1$  que está en paralelo con la lámpara de destello 30, está conectada en paralelo con una fuente de suministro de corriente continua (CC) de alta tensión  $V_1$ , suministrada por una fuente de corriente alterna de 115 voltios, como se muestra

67345



en la Figura V. Entre la batería de condensadores  $C_1$  y el suministro de energía  $V_1$  está insertada en serie una resistencia adecuada  $R_1$  para limitar la corriente de carga.

5 Durante el funcionamiento, el condensador o batería de condensadores  $C_1$  es cargado hasta la elevada tensión deseada por el suministro  $V_1$  de alta tensión de CC. El interruptor de disparo S es cerrado a continuación, haciendo que se transmita un impulso de alta tensión al cable de disparo 31 que está en la vecindad de la lámpara 30. Este impulso de  
 10 disparo provoca una ionización suficiente del gas del interior de la lámpara 30 para permitir que el condensador de almacenamiento  $C_1$  descargue su energía a través de la lámpara 30, creando un intenso impulso de luz.

15 En la práctica, la lámpara 30 puede ser hecha funcionar por encima o por debajo de su tensión máxima admisible. La tensión máxima admisible se define como el potencial por encima del cual tiene lugar espontáneamente la descomposición del gas de la lámpara 30. De este modo, cuando se excede la tensión máxima admisible, la descomposición espontánea del  
 20 gas permite que la batería de condensadores  $C_1$  descargue su energía a través de la lámpara 30 sin el uso de un circuito de impulso de disparo exterior 32. Cuando se opera por encima de la tensión admisible, debe ser insertado en el circuito un interruptor electrónico (no mostrado) de tal manera  
 25 que al actuar conecte la lámpara 30 en paralelo con el condensador  $C_1$  en el momento en que se desee la inflamación, permitiendo así que la energía eléctrica almacenada se descargue a través de la lámpara 30 a voluntad.

30 Por debajo de la tensión máxima admisible es necesario producir una ionización suficiente del gas del interior de

207348

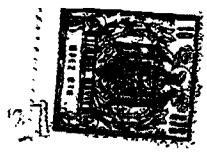


la lámpara 30 para permitir que se produzca el proceso de demolición. En el equipo preferido esto se consigue mediante un impulso de alta tensión producido en el circuito exterior 30 que tiene un cable de disparo 31 muy próximo a la lámpara 30. Este impulso de disparo de alta tensión es inducido en el arrollamiento secundario de un transformador T de elevada relación del número de vueltas del primario y del secundario mediante la descarga de un pequeño condensador  $C_2$  a través del primario, suministrada por el polo positivo de una batería de CC en  $B^+$ . Como se muestra en la figura V, se disponen resistencias adecuadas  $R_2$  y  $R_3$  y tomas de tierra  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$ .

Medios alternativos de iniciar la ionización necesaria por debajo del potencial máximo admisible implican el uso de fuentes de radiofrecuencia, fuentes de microondas, arrollamientos o bobinas Tesla, u otras fuentes de radiación ionizante, tales como materiales radioactivos. Solamente se necesita que la fuente deseada de radiación ionizante sea accionada muy próxima a la lámpara para que sea eficaz.

En el presente sistema, se conectaron diversas inductancias en serie con la lámpara para proporcionar un parámetro adicional que fue variado para controlar la duración del destello luminoso. Ordinariamente, el destello luminoso era ajustado en un margen de unos cientos de microsegundos de duración hasta unos milisegundos. Así, la misma lámpara funcionaba a una potencia elevada cuando la energía eléctrica almacenada era descargada en un espacio de tiempo relativamente corto, es decir del orden de cientos de microsegundos, o a una energía más baja cuando se descargaba la misma cantidad de energía eléctrica durante un intervalo de tiempo más

297040



prolongado, es decir del orden de milisegundos.

Para concentrar o enfocar la energía luminosa disponible sobre una región u objeto particular, se emplearon diversos medios usuales. Esto se consiguió, en parte, dándole a la lámpara una configuración que iluminase mejor el objeto o región de interés. Se consiguió un enfoque adicional mediante el uso de espejos o superficies reflectantes para dirigir la luz hacia el lugar deseado. Por ejemplo, una lámpara helicoidal o enrollada fué rodeada por un reflector cilíndrico de aluminio pulimentado con el fin de concentrar la mayor parte de la luz disponible a lo largo del eje de la hélice de la lámpara. Esto aumentó significativamente la intensidad luminosa disponible dentro del núcleo cilíndrico de la hélice, permitiendo un uso más eficaz de la potencia útil de la lámpara para una energía dada.

Para realizar el procedimiento de esta invención se emplean adecuadamente todas estas técnicas y mejoras que implican la producción, el control y el enfoque de los impulsos luminosos de gran intensidad.

El equipo y principios fundamentales en el campo del calentamiento por impulsos luminosos son expuestos por L.S. Nelson (Nelson, L. S., Intense Rapid Heating with Flash Discharge Lamps, Science, Volumen 136, N° 3.512, página 296, 27 de Abril de 1.962).

Se apreciará que existen otros numerosos métodos de producir un impulso luminoso por medios químicos y mecánicos. En particular, este impulso luminoso de gran intensidad puede ser producido, por ejemplo, mediante el uso de bombillas de destellos de tipo usual. Todas estas variaciones de los equipos para la producción de impulsos luminosos están consi-

67545



deradas dentro del alcance de la presente invención.

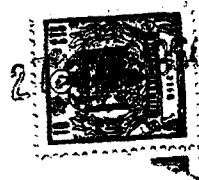
En el procedimiento de la presente invención, los impulsos luminosos son utilizados para producir materiales reticulados orgánicos. Inesperadamente, se ha descubierto que todas las membranas de un material celular o parte de ellas, pueden ser fundidas, descompuestas o volatilizadas mediante un impulso luminoso. Las membranas son destruidas debido a la absorción de energía por las membranas, las cuales debido a su dimensión muy delgada aumentan de temperatura y son volatilizadas. El grado de reticulación puede ser controlado mediante la regulación de la cantidad total de energía de la lámpara de destellos y mediante la irradiación selectiva de la muestra. Los ejemplos siguientes no limitativos, ilustran el procedimiento de la presente invención y los productos producidos con él.

El Ejemplo XVII es ilustrativo del tratamiento de un material celular de poliuretano de acuerdo con la presente invención.

#### EJEMPLO XVII

Se utilizó un material celular de poliuretano de poliéster coloreado con carbón vegetal. La estructura de esqueleto de este material celular era de mayor espesor que las membranas de las células. La probeta media 2,38 mm. por 12,7 mm. por 50,80 mm. y contenía 80 células por cada 25 mm. y esencialmente todas las membranas de las células estaban intactas.

La muestra fue montada en el centro de un tubo helicoidal, tal como el que se muestra en la Figura IV, empleándose el circuito mostrado en la Figura V. La lámpara fue ro-



deada por un reflector cilindrico de aluminio, estando en línea el eje de la lámpara y el del reflector. Las dimensiones de la lámpara eran las siguientes:

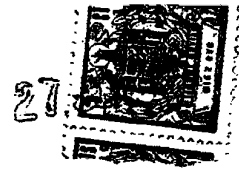
5	Hélice de diámetro exterior	58,74 mm.
	Hélice de diámetro interior	38,10 mm.
	Diámetro del tubo	11,1 mm. de diámetro exterior.
	Espiras	5
10	Longitud de la hélice a lo largo del eje.	76,2 mm.

El reflector de aluminio utilizado tenía una longitud de 161,9 mm. un diámetro de 101,60 mm. y su superficie interior estaba pulimentada y anodizada hasta un acabado de espejo. La lámpara contenía gas xenón a una presión inferior a la atmosférica, y estaba construida de cuarzo fundido transparente, con un espesor de pared de aproximadamente 1,5 a 2 mm. Entre la muestra y la lámpara se colocó un tubo cilindrico de cuarzo con el fin de proteger de la contaminación a la lámpara de destellos.

La lámpara fue conectada a una batería de condensadores de 90 microfaradios como en la Figura V, y se puso en serie con la lámpara una inductancia de 10 microhenrys. Se ajustó la tensión a 4 kilovoltios. Se accionó el circuito de disparo provocando el encendido de la lámpara y creando un impulso luminoso que, a su vez, iluminó la probeta. La entrada de energía a la lámpara era de unos 720 julios.

Después de la exposición se comprobó microscópicamente la probeta, encontrándose que habían sido destruidas por el único impulso luminoso el 50 % aproximadamente de la membranas de las células. Se encontró que este resultado era fácil-

237345



mente reproducible de muestra a muestra.

La probeta fué sometida de nuevo a un segundo impulso luminoso para las mismas regulaciones del equipo, encontrándose que en la muestra así tratada habían sido eliminadas o destruidas esencialmente todas sus membranas.

El Ejemplo XVIII es ilustrativo de la producción de materiales de membrana completamente destruida con un solo impulso luminoso.

#### EJEMPLO XVIII

Se utilizó el procedimiento y el equipo del Ejemplo XVII. Se utilizó un material celular de poliuretano de poliéster coloreado con carbón vegetal.

Esta probeta media 6,35 mm. por 19,05 mm. por 50,80 mm. y contenía 10 células por cada 25 mm. Un tubo pyrex fué colocado entre la muestra y la lámpara de destellos para eliminar por filtración la mayor parte de la luz ultravioleta producida por la lámpara de destellos. La probeta fué expuesta a un solo impulso luminoso. El equipo tenía una regulación de tensión de 5 kilovoltios con una batería de condensadores de 126 microfaradios y con una inductancia de 200 microhenrys añadida al sistema. La entrada de energía a la lámpara era de unos 1.575 julios. La membrana del material reticulado producido había sido completamente destruido por el único impulso luminoso.

#### EJEMPLO XIX

En este experimento se utilizó un material celular de poliuretano de poliéster coloreado de amarillo. La estructura de esqueleto de este material celular era de espesor mayor



que las membranas de sus células. La muestra medía 0,3 por 1,0 por 3,0 centímetros y todas las membranas de las células estaban intactas. Las células medían aproximadamente 1,3 a 0,25 mm. de diámetro con una distribución de tamaños al azar.

5           Se utilizó el procedimiento y equipo del Ejemplo XVII. La muestra fué montada en el centro de la hélice de la lámpara. La lámpara fué disparada cuando se cargó hasta 8 kilovoltios una batería de condensadores de 72 microfaradios con una inductancia de 41 microhenrys añadida al sistema. La entrada de  
10 energía a la lámpara era de unos 2.304 julios.

          Después de la exposición se comprobó microscópicamente la muestra, encontrándose que habían sido destruidas substancialmente todas las membranas de las células, produciendo así un material completamente reticulado con un solo impulso luminoso. La muestra presentaba un color amarillo ligeramente más  
15 oscuro después de la exposición. No hubo ningún otro cambio físico en la muestra y no se pudieron encontrar residuos químicos evidentes.

          Existen numerosas variaciones sobre el proceso básico  
20 de la presente invención. En ciertos casos, se encontró que era beneficioso someter a los materiales esponjosos de partida a un tratamiento previo de diversas maneras. Uno de los métodos de tratamiento previo es recubrir el material celular con un material absorbente de la luz que no se evapore por calen-  
25 tamiento. Tales materiales incluyen, por ejemplo, carbono, grafito, diversas sales metálicas, tales como los sulfuros metálicos y los óxidos metálicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de plomo y óxido de titanio.

          Se encontró que los materiales celulares orgánicos eran  
30 reticulados con mayor facilidad cuando se habían tratado previa-

287343



mente con un material incompatible. Se utilizaron así en este tratamiento previo, agua caliente, vapor de agua y diversos materiales semejantes. Se cree que este tratamiento previo producía un "enrojecimiento" o adsorción de material sobre las membranas de las células. Esto hace a su vez a las membranas relativamente más opacas a la luz y, por lo tanto, más absorbentes de la luz. Así, cuando se sometieron esponjas de material orgánico, tales como poliuretanos, a impulsos luminosos después del tratamiento previo, se encontró que se había reducido el requerimiento de energía para la reticulación. Se encontró, además, que las esponjas coloreadas por la luz con un número muy grande de células por 25 mm. podían ser fácilmente reticuladas de esta manera sin decoloración.

Se repitieron los procedimientos de los Ejemplos XVII y XVIII, utilizando diversas configuraciones de lámparas y diversos reflectores. Son ilustrativas de las diversas lámparas utilizadas las que se dan a conocer en la Tabla XIV.

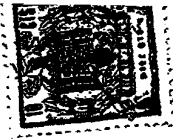
TABLA XIV

20

	Lámpara helicoidal HH-500-1 (fabricada por Kemlite Labs, Inc., Chicago, Ill.)	Lámpara helicoidal HH-300-1 (fabricada por Kemlite Labs, Inc., Chicago, Ill.)
Hélice de diámetro exterior	155,57 mm.	106,36 mm.
25 Hélice de diámetro interior	127 mm.	77,79 mm.
Diámetro del tubo (D.E.)	14,29 mm.	14,29 mm.
Espiras	177,80 mm.	279,40 mm.
Longitud de la hélice a lo largo del eje	101,60	190,50 mm.

30 Son ilustrativos de los reflectores usados los que se dan a

297345



conocer en la TABLA IV.

TABLA IV

Reflectores:

5	Longitud	266,70 mm.	182,56 mm.
	Diámetro	127 mm.	101,60 mm.

Se encontraron adecuadas todas las combinaciones de lámpara y reflector.

Es posible, además, producir productos mediante el procedimiento de la presente invención en el cual no hay solamente destrucción controlada de las membranas de las células, sino también destrucción selectiva de las membranas de las células. Como la energía luminosa que destruye una membrana de célula dada puede ser dirigida desde un punto aproximadamente normal a la superficie de la membrana, se ha encontrado que de esta manera se puede lograr una reticulación orientada. Es posible, así, destruir solamente las membranas aproximadamente normales a la dirección de la luz. Tales productos son extremadamente valiosos en diversas aplicaciones de filtración y de vaciado. Se puede lograr también un efecto selectivo protegiendo las lámparas de destellos de tal manera que solamente se expongan al impulso luminoso las membranas que han de ser destruidas. Se pueden utilizar, también, diversas técnicas de enfoque.

Los costes de electricidad que implica cada impulso luminoso son, generalmente, del orden de una pequeña fracción de peseta. Así, el procedimiento de la presente invención presenta un método para producir productos reticulados muy baratos, sin el uso de líquidos ni de contacto químico directo.

297343



El equipo de lámparas de destello puede ser modificado de tal manera que se pueda irradiar una hoja de esponja de poliuretano que se mueva de una manera continua. La lámpara puede ser construida de tal manera que se puedan iniciar 5 10 o más impulsos por segundo. Además, se pueden utilizar lámparas múltiples. Todas estas modificaciones de los equipos están dentro de los conocimientos de la técnica.

En la solicitud número de serie 263.603 se utilizan impulsos luminosos para producir materiales reticulados poliméricos. Inesperadamente se encontró que podían ser eliminadas, descompuestas o volatilizadas por un impulso luminoso todas las membranas del material celular polimérico o parte de ellas. Las membranas son eliminadas debido a la absorción de la energía luminosa por las membranas, lo cual aumenta su 15 temperatura debido a sus dimensiones muy delgadas y son fundidas y volatilizadas. El grado de reticulación puede ser controlado regulando la cantidad total de energía de la lámpara de destellos y por irradiación selectiva de la muestra.

Así, se puede ver que el procedimiento descrito en la 20 solicitud número de serie 263.603 proporciona un procedimiento para eliminar las membranas o ventanas de las células de un material celular polimérico mediante tratamiento térmico. Se encontró, además, que el producto descrito en la solicitud número de serie 263.603 era comparable al producto producido 25 por el procedimiento de combustión de la presente invención. Se apreciará, sin embargo, que el procedimiento de combustión de la presente invención y el producto producido son muy preferidos al procedimiento y producto descritos en la solicitud número de serie 263.603.

30 La descripción de la solicitud número de serie 294.861.

297345



presentada el 15 de julio de 1.963 por Warren A. Rice como  
único inventor, describe otro procedimiento para la reticu-  
lación por rodamiento térmico. En el procedimiento descrito  
en esta solicitud, se dispone un material gaseoso, tal como  
5 aire, en un material celular polimerico que está en un espa-  
cio limitado y se aumenta y disminuye rápidamente la presión  
en el espacio confinado calentando y enfriando así el material  
gaseoso y calentando de este modo rápida y transitoriamente  
los materiales celulares de tal modo que se eliminan o vola-  
10 tilicen las membranas o ventanas de las células, para produ-  
cir así un material reticulado.

La Figura VI es una vista esquemática de una forma de  
equipo utilizada en el procedimiento de la presente invención.

Los objetos de la presente invención se llevan a cabo  
15 proporcionando un procedimiento para calentar rápida y tran-  
sitoriamente la superficie de un material, el cual comprende  
disponer un material en un espacio limitado provisto de un  
material gaseoso y aumentar y disminuir rápidamente la pre-  
sión en dicho espacio limitado, para calentar así durante  
20 un corto periodo de tiempo la superficie del material. Median-  
te el procedimiento precedente de la presente invención se  
producen nuevos productos. El procedimiento de la presente  
invención está destinado, en particular, a alterar las carac-  
terísticas superficiales del material que está siendo trata-  
do. El procedimiento de la presente invención está destinado,  
25 especialmente, a la reticulación de materiales de poliureta-  
nos celulares para producir así nuevos productos de poliure-  
tano reticulados.

El procedimiento preferido de la presente invención y  
30 los productos producidos con él, son ilustrados por el



plo XX siguiente. Además, se ilustran particularmente el procedimiento preferido para reticular materiales de poliuretano celulares y los nuevos productos producidos de este modo.

5

#### EJEMPLO XX

Con referencia al diagrama esquemático mostrado en la Figura VI se dispuso una cámara 34 definida por la pared 40 para contener una muestra 38 en un extremo. La cámara 34 fijada en un extremo con un pistón desplazable 35 en ajuste o cierre con la cámara 34 relativamente estanco al gas. El pistón 35 estaba provisto de un brazo o vástago de accionamiento 36 de tal modo que el pistón 35 podía ser desplazado cíclica y linealmente para comprimir y descomprimir un gas dentro de la cámara 34. En el extremo opuesto de la cámara 34 se dispuso un tapón 37 que cerraba herméticamente el extremo de la cámara 34. Como se ilustra en la Figura VI, la cámara 34 estaba provista de un estrechamiento 39, entre el extremo de la muestra 38 y el extremo del pistón 35 de la cámara 34. Esta es una forma preferida debido a que la muestra 38 se mantiene fuera del contacto directo con el pistón 35. Es preferible construir la cámara y el pistón de materiales que tengan una baja conductividad térmica, o forrar o cubrir las porciones de las partes en contacto con el gas comprimido de tal manera que se mantengan en un mínimo las pérdidas de calor desde el gas comprimido al dispositivo de compresión; en cada dispositivo debe ajustarse la relación de compresión para compensar este efecto sobre ese dispositivo particular y en cuanto a la cantidad de gas que está siendo comprimido y el tamaño y tipo de pro-

30

297345



beta que está siendo reticulada.

Una muestra 38 de material de poliuretano celular de 25,4 mm. de diámetro y 25,4 mm. de espesor fué colocada en la cámara 34 como se ilustra en la Figura VI. La cámara cerrada 34 fué llenada de aire a la presión atmosférica. La muestra 38 era un material celular de poliuretano de poliéster flexible y coloreado con carbón vegetal, de una densidad de aproximadamente 0,032 kilogramos/centímetro cúbico, y contenía unas 45 células por 25 mm. lineales.

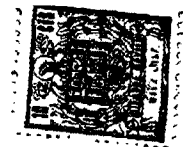
El pistón 35 fué desplazado hacia dentro rápidamente por el brazo o vástago accionador 36 y, seguidamente, retirado rápidamente hasta su posición de reposo. El ciclo completo de compresión y descompresión del gas en la cámara 34 fué llevado a cabo en 3 centésimas de segundo aproximadamente. El gas fué comprimido en una relación de volumen de la cámara inicial a volumen de la cámara final, respectivamente, no inferior a 10:1 aproximadamente.

Una vez completado el ciclo de compresión-descompresión, se limpió la muestra con aire limpio para eliminar cualquier producto gaseoso formado por el material de poliuretano celular debido a la compresión.

Seguidamente, se examinó la muestra encontrándose que estaba reticulada. La muestra era del mismo color del carbón vegetal y no había sido dañada por el ciclo de compresión-descompresión.

#### EJEMPLO XXI

Se repitió el procedimiento del Ejemplo IX utilizando un poliuretano de poliéster flexible y de color blanco, preparado directamente, que tenía células de un diámetro



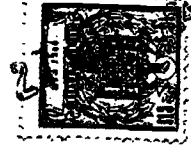
aproximado de 0,25 mm. La muestra media 25,4 mm. de diámetro por 25,4 mm. de espesor. El ciclo de compresión fué completado en unas 3 centésimas de segundo y la relación de compresión no era inferior a 15: 1 aproximadamente, de volumen de cámara inicial a volumen de cámara final, respectivamente. Se encontró que la muestra estaba completamente reticulada y que era comparable a la producida en el Ejemplo XI.

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos XI y XII utilizando diferentes tipos de materiales de poliuretano celulares incluidos los materiales de poliuretano semirrígidos y flexibles y los materiales de poliuretano celulares que contenían retardadores de la inflamación o de la combustión o germicidas, encontrándose que eran fácilmente reticulados por el procedimiento de la presente invención. Se encontró, en particular, que mediante el procedimiento de la presente invención podían ser tratados todos los tamaños de célula y colores y composiciones de los materiales de poliuretano celulares interconectados o "de célula abierta", para producir un material reticulado.

Se apreciará que se puede llevar a cabo y controlar una reticulación parcial utilizando relaciones de compresión inferiores a las necesarias para una reticulación total, y utilizando varios ciclos de compresión-descompresión. Se trató de que esta variación estuviera incluida dentro del alcance de la presente invención.

Se descubrió que al aumentar en el material celular el número de células por 25 mm. lineales, había que aumentar la temperatura del material gaseoso aumentando la presión en la parte de compresión del ciclo de compresión-descompresión. Se cree que la relación proporcionalmente mayor del área super-

297345



ficial de la célula al volumen de célula de las células más pequeñas produce una necesidad de más energía calorífica por cada célula para producir la reticulación. Se encontró que la temperatura del gas podía ser regulada fácilmente, aumentando o disminuyendo la relación de compresión.

La porción de calentamiento por compresión del ciclo está basada en las leyes de los gases conocidas definidas por la fórmula  $PV = nRT$ , donde P es la presión, V es el volumen, T es la temperatura y nR son constantes. Al aumentar la presión del gas y reducirse el volumen del gas, aumenta la temperatura del gas. La porción de enfriamiento por descompresión del ciclo sigue la inversa de la secuencia anterior. Así, al disminuir la presión se aumenta el volumen del gas y disminuye la temperatura del gas. La característica desusada de la presente invención es la rapidez del ciclo de compresión y descompresión del gas. Así, el ciclo entero se completa, preferiblemente, en 3 décimas de segundo o menos.

Como puede verse de los Ejemplos precedentes IX y XXI, el procedimiento de la presente invención depende del rápido calentamiento del gas debido a la compresión para lograr un calentamiento parcial del material tratado hasta el punto termoplástico por lo menos. Como el calentamiento es relativamente breve, no se calienta apreciablemente la masa principal del material. Así, el calentamiento del material tratado está limitado, esencialmente, a sus superficies. En el caso de los materiales celulares en los que las membranas son muy delgadas, estas membranas son calentadas hasta el punto en que funden, se descomponen y/o se volatilizan.

Se puede utilizar otro equipo para crear el ciclo de compresión-descompresión. Por ejemplo, con materiales celula-



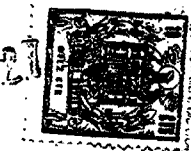
res se puede ejecutar un procedimiento continuo proporcionando una cinta desplazable del material celular, segmentos de cierre hermetico del material celular y efectuando rápidamente el ciclo de compresión-descompresión. Todas estas variaciones del equipo están dentro de los conocimientos de la técnica y se trata de que estén incluidos dentro del alcance de la presente invención.

Se apreciará que se utilizó aire a la temperatura ambiente y a la presión inicial aproximadamente igual a la atmosférica de la cámara. Sin embargo, se apreciará que se pueden utilizar presiones de partida más elevadas con o sin temperaturas del aire iniciales superiores.

Se apreciará que el material gaseoso utilizado en el ciclo de compresión-descompresión era el aire. El aire se prefiere por razones económicas. Se apreciará, sin embargo, que existen muchos otros gases que pueden ser utilizados, tales como: nitrógeno, argón, helio, neon, xenón, criptón y similares. La única limitación sobre el material gaseoso es que se caliente por compresión.

En ciertos casos se pueden utilizar diversos disolventes o sus vapores para tratar los diversos materiales orgánicos con el fin de reducir las temperaturas necesarias en la parte de compresión del ciclo de compresión-descompresión. Así, por ejemplo, la temperatura del ciclo de compresión puede ser reducida en la reticulación de materiales celulares de poliuretano mediante el tratamiento previo con disolventes tales como tetrahidrofurano o dimetilformamida. Se trata de que todas estas variaciones estén incluidas dentro del alcance de la presente invención.

Se apreciará que se pueden utilizar ciclos de compresión-



sión más lentos de 3 décimas de segundo, siempre que la temperatura producida por la compresión sea lo suficientemente elevada para compensar las pérdidas caloríficas al ambiente y/o siempre que el sistema esté bien aislado. Sin embargo, si el material se calienta durante un tiempo demasiado prolongado, será deformado o destruido. Así, en cualquier caso, el calentamiento debe ser rápido y transitorio. Se apreciará, por lo tanto, que se prefiere un ciclo de compresión-descompresión de 3 décimas de segundo o menos.

5           Se apreciará que el procedimiento de la presente invención puede ser repetido sobre una sola muestra tantas veces como sea necesario para alterar las características superficiales de la muestra.

15           Se encontró que los productos producidos por el procedimiento de la solicitud número de serie 294.861 eran comparables a los producidos por el procedimiento de combustión de la presente invención. Sin embargo, se apreciará que el procedimiento de combustión y el producto de la presente invención son preferidos.

20           Se puede ver que los procedimientos específicos expuestos arriba, incluido el procedimiento de combustión preferido de la presente invención, llevan a cabo todos ellos la reticulación de los materiales celulares poliméricos mediante tratamiento térmico. Además, los productos producidos son comparables. Así, los datos indicados previamente para el producto producido por el procedimiento de combustión son aplicables, generalmente, a los productos reticulados producidos por el tratamiento térmico de materiales celulares. En cada caso, el material reticulado producido tiene superficies tratadas por calor. Se considera que están dentro del alcance del pro-

25

30



cedimiento general de la presente invención otros procedimientos para el tratamiento térmico de materiales celulares, en los cuales las membranas de las células son volatilizadas por calor, así como los productos producidos de este modo.

5           Se apreciará que la descripción precedente es solamente ilustrativa de la presente invención y que se trata de que esta invención esté limitada únicamente por las reivindicaciones adjuntas a lo que sigue.

10           La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A. el 7 de marzo de 1.963 con el número 263.603, el 5 de abril de 1.963 con el número 271.031, el 15 de julio de 1.963 con el número 294.861 y el 25 de febrero de 1.964 con el número 347.246, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### N O T A

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

25           1ª.- Un procedimiento para la reticulación de materiales celulares polímeros que tienen membranas celulares, que comprende: (a) tratar térmicamente el material celular durante un periodo de tiempo suficientemente corto para que el cuerpo del material celular no sea dañado, y hasta que algunas de las membranas celulares sean volatilizadas por el calor, produciendo así un producto reticulado con superficies tratadas térmicamente.

30           2ª.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que



el material celular es un material celular polímero derivado de isocianato.

3a.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos de fabricación caracterizadas porque los mismos comprenden (a) un material celular polímero reticulado, habiendo sido volatilizado por el calor al menos algunas membranas celulares, con superficies tratadas térmicamente.

4a.- Mejoras de acuerdo con el punto 3, según las cuales el producto reticulado es un material celular polímero derivado de isocianato.

5a.- Un procedimiento para la reticulación de materiales celulares polímeros que comprende: (a) proveer una composición combustible dentro del material celular, cuyas células están definidas por cordones y membranas que unen los cordones y que son eliminables por el calor; y (b) encender la composición combustible, produciendo así un producto reticulado.

6a.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que dicho material celular tiene células interconectadas.

7a.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que dicho material celular es un material celular polímero derivado de isocianato.

8a.- Un procedimiento para la reticulación de materiales celulares polímeros que comprende: (a) tratar previamente un material celular polímero de células cerradas, cuyas células están definidas por cordones y membranas que unen los cordones, siendo dichas membranas eliminables por el calor para interconectar las células; (b) proporcionar una composición combustible dentro del material celular; y (c) encender la composición combustible, produciendo así un producto reticulado.

297345



27

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 8 en que dicho material celular es un material celular rígido polímero derivado de isocianato, de células cerradas.

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la reticulación de materiales celulares polímeros que comprende: (a) proveer una mezcla combustible de un material oxidante y un material oxidable dentro del material celular, cuyas células están definidas por cordones y por membranas que unen los cordones y que son eliminados por el calor; y (c) encender la mezcla combustible, produciendo así un material reticulado.

11<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la reticulación de materiales celulares polímeros derivados de isocianato que comprende: (a) proveer una mezcla combustible formada por un material oxidante y un material oxidable dentro de un material celular polímero derivado de isocianato; y (b) encender la mezcla combustible, produciendo así un material reticulado.

12<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la reticulación de un material celular polímero derivado de isocianato que comprende: (2) encerrar un material celular polímero derivado de isocianato en un envase hermético, flexible, de película delgada; (b) evacuar el aire del interior del material celular y del envase hermético; (c) introducir una mezcla combustible de un material oxidante y un material oxidable en el material celular y en el envase hermético; y (d) encender la mezcla combustible, produciendo así un material reticulado.

13<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 12 en que la mezcla combustible comprende oxígeno y gas natural.

14<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 12 en que el material celular tiene una película de recubrimiento



que está intacta.

15<sup>a</sup>. - Un procedimiento para reticular un material celular de poliuretano que comprende: (a) introducir un material celular polímero derivado de isocianato en una cámara de reacción rígida y hermética; (b) evacuar el aire del material celular y de la cámara; (c) introducir una mezcla combustible de un material oxidante y un segundo material oxidable en el material celular y en el envase hermetico; (d) encender la mezcla combustible para formar productos de combustión y un material reticulado polímero derivado de isocianato; (e) sacar del material reticulado y de la cámara de reacción los productos de combustión; y (f) sacar el material reticulado de la cámara de reacción.

16<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que la mezcla combustible comprende oxígeno e hidrógeno.

17<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que la mezcla combustible es una mezcla de aire, oxígeno y gas natural.

18<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que el material celular tiene una película de recubrimiento.

19<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que se produce un encendido múltiple y simultáneo de la mezcla combustible en la cámara.

20<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que la cámara está completamente llenada con el material celular.

21<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que se usa aire limpio para separar los productos de combustión.

22<sup>a</sup>. - Mejoras introducidas en la fabricación de articu-



los de fabricación, caracterizadas porque los mismos comprenden (a) un material celular polímero parcialmente reticulado, habiendo sido volatilizadas por calor al menos algunas membranas celulares, con membranas celulares eliminadas al azar y que  
5 tiene superficies tratadas térmicamente.

23<sup>a</sup>.- Mejoras de acuerdo con el punto 22, según las cuales dicho material celular es un material celular polímero derivado de isocianato.

24<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos  
10 de fabricación, caracterizadas porque los mismos comprenden (a) un material celular polímero derivado de isocianato, reticulado, flexible, moldeado, habiendo sido volatilizadas por calor al menos algunas membranas celulares, con una película porosa íntegra y con superficies tratadas térmicamente.

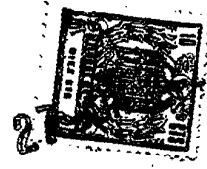
25<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la preparación de un material  
15 reticulado que incluye la operación que comprende: (a) exponer a una ligera pulsación un material celular que tiene algunas membranas celulares cuyo espesor es menor que el espesor de su estructura de esqueleto, siendo dichas membranas eliminables por  
20 calor.

26<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 25 en que dicho material celular es un poliuretano.

27<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la preparación de un material  
25 reticulado que incluye las operaciones que comprenden: (a) poner en contacto un material absorbente de energía electromagnética con un material celular; y (b) exponer a una ligera pulsación el material celular que tiene algunas membranas celulares con espesor menor que el espesor de la estructura de su esqueleto, siendo dichas membranas eliminables por el calor.

28<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 27 en que  
30

297345



dicho material absorbente de energia es carbono.

29a.- Un procedimiento para la destrucción al menos parcial de las membranas eliminables por el calor presentes en un material que comprende una estructura de esqueleto y  
5 dichas membranas, por eliminación selectiva de dichas membranas, siendo el espesor de dichas membranas menor que el espesor de dicha estructura de esqueleto, que incluye la operación que comprende: (a) aplicar selectivamente una ligera pulsación a las membranas a ser eliminadas.

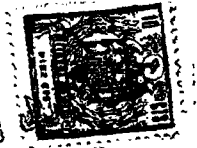
10 30a.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 29 en que dichas membranas son destruidas selectivamente por apantallado.

31a.- Un procedimiento para abrir las membranas en un material celular orgánico para producir un material reticulado que comprende: (a) proporcionar un material celular en un  
15 espacio confinado provisto de un material gaseoso; y (b) aumentar y disminuir rápidamente la presión en dicho espacio confinado, abriendo así las membranas en dicho material celular y produciendo un material reticulado.

20 32a.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 31 en que dicho material celular es un material celular de poliuretano.

33a.- Un procedimiento para abrir las membranas de un material celular para producir un material reticulado que  
25 comprende: (a) proveer un material celular de poliuretano en un espacio confinado provisto de un material gaseoso; y (b) aumentar rápidamente la presión reduciendo el volumen del espacio confinado hasta aproximadamente 1/10 del volumen inicial, como mínimo y hacer disminuir rápidamente la presión en dicho  
30 espacio confinado, abriendo así las membranas en dicho material celular de poliuretano y produciendo un material reticulado de poliuretano.

297345



342.- Un procedimiento para la reticulación de materiales celulares polimeros.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de sesenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 JUN 1964

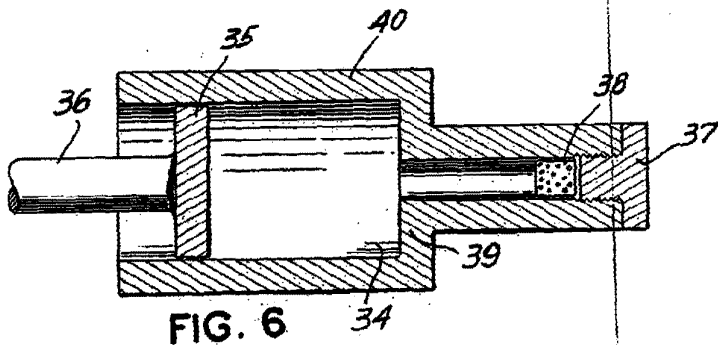
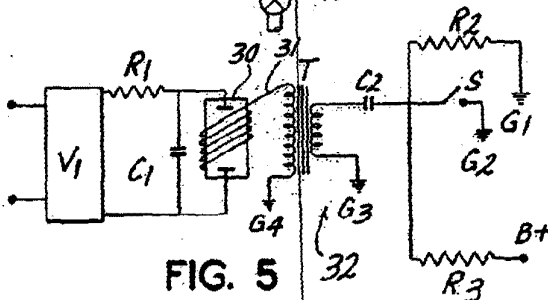
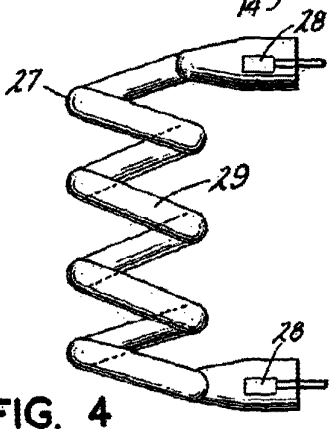
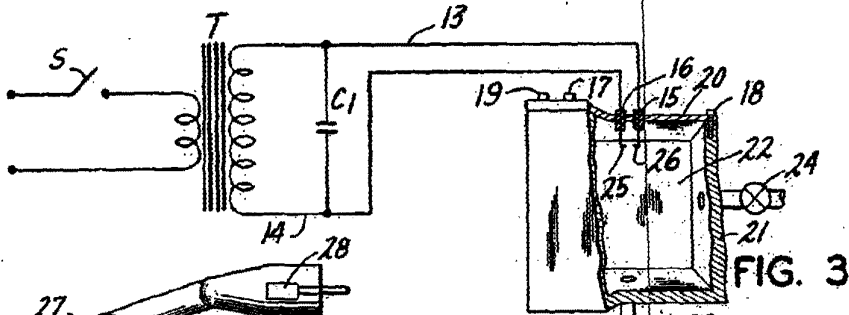
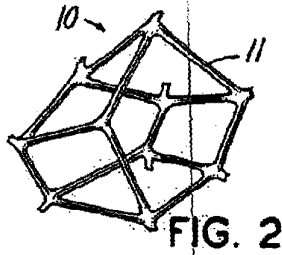
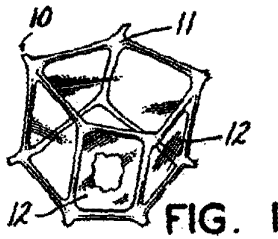
P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poderes

297345

mtr/.

M. Am

297345



Alberto de Elizaburu  
 Pat. Power.