

323857



323857

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

por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ARTICULOS CELULARES DE RESINA POLIURETÁNICA", a favor de la firma italiana SICAM SOCIETA' ITALIANA CUSCINI A MOLLE S.p.A., residente en Corso Canonico Allamano 225, Grugliasco (Turin) Italia.

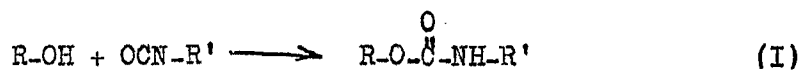
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la fabricación de artículos celulares de resinas poliuretánicas.

Como es sabido, las resinas poliuretánicas se obtienen haciendo reaccionar un poliol con un poliisocianato orgánico, por ejemplo diisocianato de tolueno (TDI):

5.



reacción bien conocida a los expertos y que ilustra la formación del tipo más sencillo de la estructura uretánica,



caracterizada por el enlace uretánico  $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ . El polioliol puede ser un poliéster o bien un poliéster; generalmente se prefieren los poliésteres (especialmente para espumas poliuretánicas flexibles).

5. La espuma nace por efecto de un agente "espumógeno" o "hinchante". Al principio, las espumas poliuretánicas rígidas y flexibles eran obtenidas mediante acción de anhídrido carbónico, generado in situ provyendo en la mezcla de reacción un determinado exceso de isocianato y agua:



Sucesivamente han sido experimentados varios agentes espumógenos que desarrollan gas por variación de estado bajo la acción del calor exotérmico de reacción entre el polioliol y el poliisocianato. Se tienen en cuenta particularmente los agentes espumógenos constituidos por los compuestos de la familia de los Freon.

15.

La receta para una mezcla adecuada para formar espumas poliuretánicas comprende además en general catalizadores (por ejemplo, aminas terciarias, sales metálicas, compuestos metalo-orgánicos) y agentes tensioactivos (en general aceites de siliconas).

20.

Los artículos celulares poliuretánicos se obtienen fundamentalmente con dos técnicas: "prepolímero" y "one-shot", ambas bien conocidas. La presente invención se refiere esencialmente al procedimiento "one-shot", en el que todos los ingredientes de la receta (polioliol, poliisocianato, cataliza-

25.

323857



dor, tensioactivo, etc.) se mezclan directamente entre si e inmediatamente se confinan en un molde para la formación del artículo.

5. Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de artículos celulares de resina poliuretánica a estructura celular y a densidad relativamente elevada.

10. Un ulterior objeto es obtener tales artículos sin ninguna adición de agua o de agentes espumógenos a la mezcla de polioliol y de poliisocianato.

15. Todavía un ulterior objeto de la invención es obtener artículos poliuretánicos constituidos por un núcleo celular (rígido o flexible) inherentemente revestido de una pelpícula superficial substancialmente no-celular, por ejemplo imitando a piel, con un procedimiento "one-shot".

Ulteriores objetos y ventajas de la invención resultarán de la descripción que sigue.

20. Se ha encontrado que artículos celulares de resina poliuretánica pueden ser obtenidos fácilmente preparando una mezcla catalizada de un polioliol y de un poliisocianato, confinando tal mezcla en un molde en ausencia de agua y de agentes espumógenos adicionados, y dejando la temperatura de la mezcla así confinada elevarse espontáneamente hasta la separación de anhídrido carbónico en el seno de la resina que se  
25. forma.

Como catalizador se prefieren compuestos metálicos,

323857



en particular octoato estannoso y oleato estannoso.

Para una mejor celulaci3n, es necesario que la mezcla comprenda adem1s un tensioactivo silic3nico, ya sea del tipo hidr3filo, ya sea del tipo hidr3fobo. Adem1s, pueden estar presentes colorantes, cargas inertes y plastificantes; como plastificantes se prefieren los del tipo reactivo, como el aceite de ricino y adipato de polipropilenglicol.

5.

El peso molecular del poliol y su funcionalidad pueden variar dentro de 1mplos l1mites; pesos moleculares bajos dan lugar a un producto m1s r1gido, y viceversa. A solo t1tulo indicativo, puede decirse que pesos moleculares preferidos son los de unos 300 a unos 3000. La estructura del poliol puede ser ramificada (por ejemplo, un condensado del glicol polioxipropil3nico con glicerina), o bien heteroc1cli-

10.

ca (por ejemplo, un condensado de glicol polioxipropil3nico con metilglucosa) o bien con n1cleo arom1tico. La elecci3n de la estructura del poliol es determinante en cuanto a las caracter1sticas mec1nicas del art1culo al variar la temperatura. Las mezclas de polioles diversos, como peso molecular, funcionalidad y estructura, pueden ser utilizados en funci3n de las caracter1sticas finales deseadas para el art1culo.

15.

20.

El poliisocianato es preferiblemente el TDI. Un exceso de poliisocianato con respecto al poliol da lugar a una mejor estructura celular.

25.

A t1tulo orientativo se facilita la siguiente formulaci3n (en la que las partes son en peso, salvo indicaciones diferentes):

323857



	Ingrediente	Espuma	
		Tipo blando	Tipo duro
	Triol peso molecular 1000	100	-
	Triol peso molecular 700	-	100
5.	Octoato de estaño	0,2 - 0,4	0,2 - 0,4
	Silicona (tensioactivo hidrófilo)	2 - 4	2 - 4
	Silicona (tensioactivo hidrófobo)	2 - 4	2 - 4
	Carga inerte	0 - 50	0 - 50
10.	Colorante	q,b,	q.b.
	TDI	índice 105-135	índice 105-135

A propósito de la formación de espuma, parece probable la siguiente hipótesis.

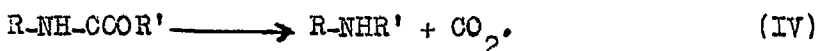
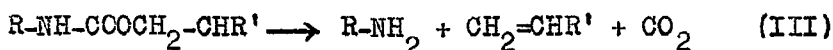
15. La mezcla catalizada de polioliol y de poliisocianato entra en reacción con sensible rapidez, con formación de "focos" de reacción en correspondencia de todos los oxidrilos. Dado el fuerte carácter exotérmico de la reacción, se crean en el seno de la masa numerosísimos "puntos calientes", favorecidos por el hecho de que la temperatura de la mezcla se deja elevar libremente (así como por el hecho de que la mezcla está privada de agentes espumógenos como Freon y similares, cuya evaporación frenaría el aumento de temperatura y asimismo está privada de agua, cuya reacción con TDI frenaría igualmente el aumento de temperatura).
- 20.
- 25.

Se presume que cada punto caliente da lugar, a partir de una cierta temperatura, a una reacción local de



323857

descomposición del compuesto poliuretánico en formación, con desarrollo de anhídrido carbónico:



5. Asimismo, en presencia de un exceso de poliisocianato, se formaría en la masa, además del uretano, los halofonatos; también estos compuestos se descompondrían a temperaturas elevadas con desarrollo de anhídrido carbónico.

10. Todavía además, los tensioactivos mismos, aparte de favorecer la regularidad de la celulación en la forma de por sí conocida, reaccionarían (a partir de una temperatura determinada) con el poliisocianato, creando así ulteriores puntos de desarrollo de anhídrido carbónico. De este modo, nacería en el seno de la masa miríadas de burbujitas de anhídrido carbónico, transformando la masa en un producto celular en rápida expansión. Con una formulación del tipo que se ha especificado precedentemente a título orientativo, la fabricación de un artículo emplea unos 15 minutos.

20. Para favorecer ulteriormente el alcance de elevadas temperaturas en los puntos calientes, se pueden precalentar los componentes simples de la mezcla antes de la mixturación. Asimismo el molde puede ser precalentado. Sin embargo, cuando se desea obtener un artículo revestido de una película superficial a imitación de piel (naturalmente a través de la reproducción del dibujo de la piel inciso sobre la superficie interna del molde), tal superficie interna del molde), tal
- 25.



superficie interna es ventajosamente mantenida inicialmente a una temperatura relativamente baja (en general entre 20° y 60°C).

- De este modo, apenas la masa hinchante rellene el
5. molde, la interfaz molde-resina en enfriada, por lo que se impide la formación de ulteriores puntos calientes sobre tal interfaz durante el curso restante de la reacción. Terminada la reacción y la gelificación del artículo en el molde, es aconsejable pasar el molde en un horno a unos 100°C para
10. facilitar el desmoldeo.

#### EJEMPLO

Se mezclan íntimamente entre si los siguientes ingredientes:

15. - 75 partes en peso de un triol a oxhidrilo secundario, de peso molecular 1000 (tipo DALTOCEL T 160, fabricado por la Imperial Chemical Ind.);
- 25 partes en peso de triol a oxhidrilo secundario, de peso molecular 700 (tipo VORANOL CP 700 de la Dow
20. Chemical Corp.);
- 0,3 partes en peso de octoato estannoso (tipo CATALYST T.9 de la Metal & Thermit Corp.);
- 3 partes en peso de tensioactivo silicónico hidrófilo (tipo SILCOCEL 380 de la I.C.I.);

323857



- 3 partes en peso de tensioactivo silicónico hidrófobo (tipo Y 4499 de la Union Carbide);
- 20 partes en peso de polietileno en polvo, de punto de reblandecimiento 80° C;
- 5. - 4 partes en peso de pasta colorante negra (tipo DALTOLITE);
- Índice 130 de SUPRASEC EN (TDI de la I.C.I.).  
El TDI se adiciona por último, después de un volumen dosificado de la mezcla obtenida en vertido rápidamente en un molde metálico abrible, precalentado a temperatura de 35°C, cuya superficie interna está gofrada a imitación de la piel (en negativo). La mezcla monta y gelifica en el espacio de 3 minutos. Después de un calentamiento en horno a 100°C durante 10 minutos se procede al desmoldeado.
- 15. Se obtiene un artículo poliuretánico celular de flexibilidad media, que incluye una película superficial a imitación de la piel.



N O T A

323857

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana n° 31345 (prov.) del 30 de Noviembre de 1965.

5. 1. Procedimiento para obtener artículos celulares de resina poliuretónica, caracterizado por el hecho de preparar una mezcla catalizada de un poliol y de un poliisocianato orgánico, confinar tal mezcla en un molde en ausencia de agua y de agentes espumógenos adicionales, y dejar la temperatura de la mezcla así confinada elevarse espontáneamente hasta la separación de anhídrido carbónico en el seno de la resina que se forma.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la citada mezcla comprende a lo menos un agente tensioactivo silicónico.
15. 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de la superficie interna del molde al inicio de la reacción es suficientemente baja, con el fin de que el artículo formado en el molde presente una película superficial substancialmente no-celular.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la



323857

citada superficie interna del molde es, a lo menos en parte, incisa de modo a producir sobre el artículo formado una imitación de piel.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la temperatura inicial del molde es de 20° a 60°C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador está constituido por un compuesto metálico.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el compuesto metálico es octoato o bien oleato estannoso.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la citada mezcla y/o sus componentes son precalentados previamente al confinamiento en el molde.

9. Procedimiento para obtener artículos celulares de resina poliuretana.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de diez hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 MAR. 1966

p.a.

JAIMES IBERN  
E.A.

Firmado: LUIS REY PADILLA