



PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/21673

P.D. File 5400-997  
=====

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

324557

"Procedimiento de preparación de poliuretanos celulares flexibles".

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con -  
espumas poliuretanos flexibles dotadas de perfeccionadas propiedades de resistencia a la fatiga por flexión, y con procedimientos para su preparación.

5. Los poliuretanos celulares se pre

324557



- paran convencionalmente reaccionando en presencia de un agente insuflador un poliéster activo polifuncional que contiene hidrógeno, amida poliéster o poliéter, con un poliisocianato por lo menos. Tales estructuras celulares son flexibles o rígidas, dependiendo principalmente de la extensión y grado de enlace transversal. Así, un poliuretano derivado de un poliol éter polialquilénico de peso molecular medio relativamente elevado y de un número hidroxilo relativamente bajo, es generalmente de carácter flexible, mientras que, inversamente, un poliuretano derivado de un poliol éter polialquilénico de peso molecular medio relativamente bajo y de número hidroxilo relativamente elevado, es generalmente de carácter rígido. - Esta invención se relaciona con estructuras de poliuretanos flexibles.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Los poliuretanos flexibles celulares, especialmente los derivados de polioles éteres polialquilénicos y los preparados mediante la técnica de una sola operación, se emplean profusamente en aplicaciones de almohadillado. Generalmente, estas estructuras se preparan a partir de formulaciones que comprenden poliol, diisocianato, agente insuflador (que puede ser agua y discrecionalmente un líquido orgánico de baja ebullición, tal como fluorocarbono, cloruro de metileno o similares), un surfactante y un catalizador. El surfactante, que es ordinariamente una composición de silicona, ha sido considerado como componente esencial en las formulaciones destinadas a procedimientos de una sola operación. En
- 20.
  - 25.
  - 30.

324557

- 3 -



tales aplicaciones, el surfactante de silicona actúa descendiendo la tensión superficial de la mezcla espumante y se supone que proporciona elasticidad a las paredes celulares en dilatación. De esta manera, se impide el hundimiento de la espuma mientras la masa está ascendiendo y antes de que las cadenas polímeras hayan alcanzado una suficiente longitud y solidez (debido a los enlaces transversales) para que sea auto-sustentable. El surfactante funciona también controlando el tamaño celular y las siliconas han resultado ser especialmente valiosas en la formación de células pequeñas y uniformes.

Aunque los polioles éteres polialquilénicos resultaron producir poliuretanos celulares flexibles de elasticidad muy superior, y de propiedades mejores de envejecimiento en húmedo, así como otras características, respecto a las estructuras derivadas de los polioles poliésteres, la característica de resistencia a la fatiga por flexión de estas estructuras tendía a ser deficiente.

La fatiga por flexión en una espuma de poliuretano se define como la pérdida de capacidad de sustentación de carga en que incurre la espuma cuando se somete a una constante carga o a una constante deflexión bajo condiciones estáticas o dinámicas. Aparece como una pérdida no solo en la capacidad de sustentación de cargas, sino también en altura después de la aplicación de una carga. Es un importante criterio de la calidad de la espuma y da una medida de la vida útil del producto espumado.



Las espumas flexibles convencionales pueden mostrar una pérdida de poder sustentador de cargas de hasta un 40% y en general de un 15% por lo menos.

- La presente invención proporciona
5. estructuras de poliuretanos celulares flexibles de - perfeccionadas propiedades de resistencia a la fatiga por flexión, mediante reacción en presencia de un agente insuflador que incluya agua, y de un catalizador de estaño, de un poliol éter polialquilénico que
  10. tenga un peso molecular medio comprendido entre 750 y 4.000 y un número hidroxilo comprendido entre 30 y 100, con un poliisocianato consistente predominantemente en un producto de fosgenación de tolueno-diamina sin destilar, que tiene un equivalente amino com-
  15. prendido entre 90 y 125.

- Las resultantes estructuras celulares flexibles poseen unas excelentes propiedades de resistencia a la fatiga por flexión, es decir pueden someterse a cargas estáticas o dinámicas durante pro-
20. longados periodos sin sustancial pérdida en sus propiedades de sustentación de la carga.

- Una sorprendente característica de este procedimiento consiste en que los surfactantes y especialmente los de silicona no son esenciales. Aun
25. que pueden emplearse proporciones menores, es decir a lo sumo 0,1 parte por cada 100 partes en peso de - poliol, estos materiales se encuentran preferiblemente ausentes. Los surfactantes y particularmente los de silicona tienden a incrementar el número de célu-
  30. las cerradas que se forman.

324557

- 5 -

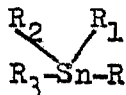
23 M4

- El catalizador de estaño deberá - encontrarse presente, naturalmente, en una proporción catalíticamente efectiva y los catalizadores adecuados incluyen compuestos orgánicos de estaño, tales -
5. como el dilaurato de dibutil-estaño, y conocen sales estannosas, tales como el octoato estannoso, para su empleo en la producción de espumas poliéteres en una sola operación. Estos catalizadores de estaño favorecen la reacción entre el grupo isocianato y el grupo
10. que contiene hidrógeno activo del poliol, es decir el grupo hidroxilo. Sin embargo, mientras que en las formulaciones convencionales de espumas flexibles la concentración de catalizadores de estaño es generalmente del 0,25 al 0,5% en peso, en el presente procedimiento la cantidad efectiva es del 1% ó más, general
15. mente inferior al 5% para el catalizador más activo preferido, las sales estannosas, y aproximadamente - del 1,5% a menos del 4%, generalmente, para los compuestos orgánicos de estaño. La proporción óptima -
20. efectiva de cada uno de estos catalizadores puede variar, pero puede determinarse con facilidad con la particular formulación de poliol y poliisocianato a emplear.

- Los preferidos catalizadores de -
25. estaño son sales orgánicas de estaño bien conocidas, ejemplificadas por el octoato estannoso, el oleato estannoso, laurato estannoso y mezclas de estas sales.

- Los compuestos orgánicos de estaño que pueden emplearse en este procedimiento tienen
- 30.

la fórmula general:



- en la que R representa un radical alcano hidrocarburo de 1 a 18 átomos de carbono;  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada uno
5. de ellos, un radical alcano hidrocarburo de 1 a 18 átomos de carbono, un hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical aciloxilo hidrocarburo, pues dos de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , conjuntamente, pueden ser sustituidos por oxígeno o azufre. Miembros representativos de esta
10. clase incluyen a los siguientes compuestos específicos: tetrametil-estaño, tetra-n-butil-estaño, dimetil dioctil-estaño, dicloruro de di-n-butil-estaño, triyoduro de 2-etilexil-estaño, óxido de di-n-octil-estaño, dilaurato de di-n-butil-estaño, diacetato de
15. di-n-exil-estaño, bis-(monobutil-maleato) de di-n-butil-estaño, acetato de tri-n-butil-estaño y diestearato de dibutil-estaño. También pueden emplearse mezclas de estos compuestos orgánicos de estaño con otros miembros de esta clase y con sales estannosas.
20. También pueden emplearse mezclas de catalizadores de estaño con las aminas terciarias bien conocidas, tales como trietilamina, N-metil-morfolina, trietilenodiamina, y N,N-dimetiletanolamina.
- Las estructuras poliuretanos celulares flexibles se preparan en presencia de un agente insuflador que incluya agua, que mediante reacción in situ con el componente isocianato no solo produz-
- 25.

324557

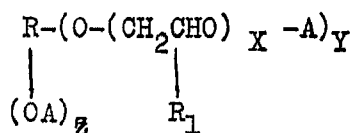
23 MAR



ca dióxido de carbono, sino también dé lugar a enlaces de urea que sirven de lugares de enlace transversal. Si se desea, puede añadirse un agente insuflador auxiliar, por ejemplo cloruro de metileno o un fluorocarbono, principalmente para dar estructuras de inferior densidad y un producto más blando.

5. La proporción de agua será preferiblemente del orden del 2 al 5% en peso del poliol, pudiendo estar presente un agente insuflador auxiliar en una proporción de hasta el 10% aproximadamente, por peso de poliol. La proporción o proporciones de agente o agentes insufladores empleados dependerán de las características, densidad, sustentación de cargas, etc., deseadas en la estructura flexible preparada.

10. El componente poliol será convenientemente un triol o diol éter polialquilénico o mezclas de ellos. Tales compuestos se conocen en el arte y se supone que tienen esencialmente la siguiente fórmula general:



en la que R es el residuo de un poliol ejemplificado más adelante; R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; A es hidrógeno, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH ó -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH; X es un número entero de 5 a 25 e Y es 2 ó 3 y Z es 0 ó 1. Tales polioles poliéteres pueden obtenerse de manera conocida mediante condensación de un óxido alquilénico tal

25.



5. como óxido etilénico, óxido 1,2-propilénico, óxido -  
1,3-propilénico o mezclas de ellos, con alcoholes po-  
lihidricos tales como glicol etilénico, glicol propi-  
lénico, glicol dipropilénico, glicol tetrametilénico,  
10. trimetilol -propano de glicerina o mezclas de ellos,  
en presencia de un adecuado catalizador o iniciador  
tal como trialquilamina, por ejemplo trimetilamina,  
o una base inorgánica, por ejemplo hidróxido potási-  
co o un haluro metálico, por ejemplo trifluoruro de  
boro. Los productos, resultantes de la condensación  
de óxido 1,2-propilénico con un triol, son preferidos.

15. Los polioles poliéteres derivados  
de óxido 1,2-propilénico y mezclas de dicho óxido con  
óxido etilénico, contienen una proporción mayor de -  
grupos hidroxilos secundarios y solo una proporción  
menor de los hidroxilos primarios más reactivos. La  
reactividad de estos polioles puede acentuarse reac-  
cionándolos con óxido etilénico u óxido 1,3-propilé-  
nico, obteniéndose así un poliol polieter que tiene  
20. una incrementada proporción de grupos hidroxilos pri-  
marios. Tales polioles se conocen en este arte como  
polioles poliéteres "cubiertos" o "apuntados".

25. El producto de fosgenación de to-  
lueno-diamina sin destilar empleado en este procedi-  
miento es preferiblemente el producto de reacción de  
una mezcla de esencialmente diaminas 2,4-toluénicas  
y 2,6-toluénicas con fosgeno, de cuyo producto ha si-  
do separado esencialmente todo el disolvente de la -  
reacción, si se encuentra presente durante la reac-  
30. ción de fosgenación, mediante destilación, y del cual

324557

- 9 -



5. puede separarse mediante destilación una porción del diisocianato de tolileno. Tales productos pueden - contener hasta un 90% en peso de poliisocianato aromático volátil, es decir poliisocianato aromático separable de la composición mediante destilación en un alambique molecular a presiones de 1 mm de mercurio aproximadamente o mediante partición en una cromatografía gaseosa. Los productos de fosgenación de tolueno-diamina sin destilar de esta clase han sido -
10. descritos en la copendiente solicitud estadounidense número 225.873, depositada el 24 de septiembre de - 1.962. Si se desea, el producto de fosgenación de - tolueno-diamina sin destilar puede diluirse con hasta un 85% aproximadamente en peso de diisocianato de to-
15. lileno destilado o una mezcla de los diisocianatos - isómeros 2,4-tolilénicos y 2,6-tolilénicos.

- La proporción del componente poliisocianato usada sigue generalmente la práctica convencional en la preparación de poliuretanos celulares flexibles, es decir una proporción suficiente para proporcionar de 0,9 a 1,1 grupos isocianatos por cada grupo hidroxilo presente en el poliol y el agua añadida para proporcionar el agente insuflador. Preferiblemente, la proporción es tal que permite un ligero exceso, es decir de 1,01 a 1,05 de NCO: I OH.
- 20.
- 25.

- Pueden agregarse ingredientes adicionales a la mezcla de reacción, si se desea, de acuerdo con la práctica convencional en este arte. Así, la formulación puede incluir pigmentos, rellenos, retardadores de la llama, extensores y similares.
- 30.



lares.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son en peso y las temperaturas en grados centígrados.

5.

#### EJEMPLO 1

Se preparó una mezcla consistente en 100 partes de triol éter poli-propilénico iniciado con glicerina, terminado con óxido etilénico, de un peso molecular medio de 3.500 y un número hidroxilo de 47,6; 3,5 partes de agua y 3,0 partes de octoato estannoso. A la mezcla vigorosamente agitada, se añadieron 52,5 partes de un producto de fosgenación de tolueno-diamina sin destilar, que tenía un equivalente amino de 106,7 y se agitó la masa durante 15 segundos aproximadamente. La resultante mezcla cremosa fué vertida en un molde y se dejó espumar sin limitación. La estructura de poliuretano celular flexible que se formó fué curada reposando a temperatura ambiente durante 24 horas aproximadamente. Seguidamente se ensayó una muestra del producto mediante el método A ASTM D-1564T standard para la determinación de la fatiga por flexión. Los resultados demostraron que el producto no tuvo sustancialmente ninguna pérdida de carga al 25 ó 65% de deflexión.

10.

15.

20.

25.

30.

Mediante el uso de un impulsor Martin-Sweet para agitar la mezcla espumable anteriormente preparada, y descarga de la masa cremosa a través de una salida de 2,5 cm sobre la cabeza, que estaba provista de dos cribas de 10 mallas, en un correa

324557

- 11 -



5. sin fin convencional a razón de 18 kg por minuto aproximadamente, se obtuvo un producto poliuretano celular flexible. Este producto era único en el sentido de que las paredes que separan a los poros adyacentes faltaban en gran parte. La resultante estructura es quelética, en la que cada poro comunica directamente con los poros adyacentes, era adecuada para su empleo como medio filtrante para gases y líquidos.

EJEMPLO 2

10. Para comparar con el producto del ejemplo 1, se preparó una estructura poliuretano celular flexible empleando una formulación convencional,
15. Se preparó una mezcla de 100 partes del triol polieter usado en el ejemplo 1, 0,25 - parte de octoato estannoso, 4 partes de agua, 0,1 - parte de diamina trietilénica y 1,5 partes de surfac-  
tante de silicona, mezclando íntimamente estos compo-  
nentes. A este material, se añadieron 49,9 partes de  
una mezcla aproximadamente al 80%-20% de diisocianatos  
20. 2,4-tolilénicos y 2,6 tolilénicos (un producto de fos-  
genación de tolueno-diamina destilado que tenía un e-  
quivalente amino de 87 aproximadamente). La masa fué  
agitada vigorosamente durante 15 segundos aproximada-  
mente y luego vertida en un molde en el que se dejó  
25. elevar sin restricción la masa espumante. El produc-  
to poliuretano flexible fué curado a temperatura am-  
biente durante 24 horas aproximadamente y luego ensa-  
yado para determinar su carácter de resistencia a la  
fatiga por flexión. Este producto mostró una pérdi-  
30. da de carga del 33% a una deflexión del 25% y una -



pérdida de carga del 25% a una deflexión del 65%.

Estos resultados demuestran el superior carácter de resistencia a la fatiga por flexión de los nuevos productos de esta invención.

#### EJEMPLO 3

5. Se reaccionó una mezcla de 100 - partes de un triol éter polipropilénico iniciado con glicerina, de un peso molecular de 3.000 y un número hidroxilo de 56; 3,5 partes de agua y 4,0 partes de octoato estannoso, con 52,7 partes de un producto -
10. de fosgenación de tolueno-diamina sin destilar, que tenía un equivalente amino de 107,7. El resultante poliuretano flexible tenía una estructura celular -
15. fina media y unas excelentes propiedades de resistencia a la fatiga por flexión, no mostrando ninguna - pérdida de carga por compresión después de una semana (250.000 ciclos) a deflexiones del 25% y 65%.

#### EJEMPLO 4

20. Se reaccionó una mezcla de 100 - partes del poliol polieter terminado en óxido etilénico, usado en el anterior ejemplo 1; 3,5 partes de agua, 1,0 partes de octoato estannoso y 0,05 parte - de surfactante de silicona, con 4,3 partes de una -
25. mezcla 50-50 de una mezcla al 80-20% de diisocianatos 2,4-tolilánicos y 2,6-tolilénicos y un producto de - fosgenación de tolueno-diamina sin destilar, teniendo la mezcla de poliisocianatos un equivalente amino de 97. La resultante espuma de poliuretano flexible tenía unas excelentes propiedades físicas y especial
30. mente un buen carácter de resistencia a la fatiga - por flexión.

324557

- 13 -

EJEMPLOS 5 A 9

- Se preparó una serie de espumas - de poliuretano en las que las cantidades y tipos de catalizadores empleados variaron. Las espumas se prepararon de la manera convencional y se formularon como sigue: 200 partes de polioli (trioli polioxipropilénico, peso molecular de 3.000), 7 partes de agua, - una proporción variable de catalizador y 113 partes de poliisocianato con un equivalente amino de 106,7.
5. La composición catalizadora y la descripción del producto espumado se exponen en la siguiente tabla.
- 10.

TABLA 1

	Experimento nº.				
Catalizador	5	6	7	8	9
Octoato estannoso	3	7	2	1	3
Dimetil etanol amina			1	2	
Evaluación de la espuma.	Células esencialmente - abiertas.		Hundida		Células - abiertas.

- \* El polioli usado era una mezcla de 100 partes de trioli y 100 partes de dioli éter polioxipropilénico iniciado con glicol propilénico, de un peso molecular de 2.000 aproximadamente y un número hidroxilo de 56.
- 15.

EJEMPLO 10

- Se reaccionó una mezcla de 300 - partes del dioli poliéter usado en el anterior ejemplo 9; 7 partes de agua y 8 partes de octoato estannoso,
- 20.



con 113 partes de producto de fosgenación de tolueno-diamina sin destilar, que tenía un equivalente amino de 106,7 de la manera habitual. La resultante estructura poliuretano celular flexible poseía buenas propiedades físicas y un carácter de resistencia a la -

5. fatiga por flexión especialmente bueno.

Puede verse por consiguiente que se han ideado estructuras poliuretanos celulares flexibles de excelentes propiedades de resistencia a la

10. fatiga por flexión y que se han proporcionado procedimientos para la preparación de tales estructuras, que se llevan a cabo de manera conveniente y económica.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de -

20. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente -

25. presentada en Norteamérica con fecha 24 de marzo de 1.965, bajo el número 442.488, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-

30. tente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIURETANOS CELULARES FLEXIBLES"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación



5. de poliuretanos celulares flexibles mediante reacción de un poliol éter polialquilénico y un poliisocianato orgánico en presencia de un agente insuflador que comprende agua, y un catalizador de estaño, caracterizado porque el poliol éter polialquilénico tiene un peso molecular medio comprendido entre 750 y 4.000 y un número hidroxilo comprendido entre 30 y 100, y el poliisocianato es una mezcla que tiene un equivalente amino comprendido entre 90 y 125 y que comprende
10. un producto de fosgenación de tolueno-diamina sin destilar, discrecionalmente diluído con hasta un 85% en peso de producto de fosgenación destilado.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente insuflador comprende agua y un agente insuflador orgánico auxiliar, preferiblemente cloruro de metileno o un fluorocarbono que se encuentra presente en una proporción de hasta el 10% en peso, basado en el poliol.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el poliol éter polialquilénico es un producto de condensación de óxido 1,2-propilénico y un triol.

25. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la composición poliisocianato comprende el, producto de reacción de una mezcla de diaminas 2,4-toluénicas y 2,6-toluénicas con fosgeno y se encuentra presente en una proporción suficiente para dar de 0,9 a 1,1, y preferiblemente de 1,01 a 1,05 grupos isocianatos
- 30.



por cada grupo hidroxilo presente en el poliol y -  
agua.

5. 5ª.- Procedimiento según cualquie  
ra de las anteriores reivindicaciones, caracterizado  
porque el catalizador de estaño es octoato estannoso  
o dilaurato de dibutil-estaño, presente en una pro-  
porción del 1 al 5% en peso.

10. 6ª.- Procedimiento de preparación  
de poliuretanos celulares flexibles; tal y como que-  
da sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 MAR. 1966

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz