

337478

-2



PATENTE DE INVENCION

que por veinte años se solicita a favor de la firma SOCIETE  
QUILLERY, Société Anonyme, de nacionalidad francesa, domi-  
ciliada en 54, rue Veuve-Lacroix, La Garenne-Colombes (Hauts-  
de-Seine/Francia), y que ha de recaer sobre " PROCEDIMIENTO  
5 DE FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS EN ESPUMA PLASTICA DE PO-  
LIURETANO, CON CAPA SUPERFICIAL NO ALVEOLAR "

=====  
Memoria descriptiva

10 El registro de la Patente de Invención que se solicita  
tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo  
el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento  
de fabricación de piezas moldeadas en espuma plástica de poliure-  
tano, con capa superficial no alveolar, conforme se des-  
cribe a continuación.

**POOR  
QUALITY**



Se ha demostrado que es posible obtener, en una sola  
operación y con un solo líquido generador, piezas moldeadas de  
poliuretano cuya superficie sea compacta, es decir, no celular,  
y cuyo interior sea celular, siendo progresivo el paso de una a  
5 la otra estructura, por un procedimiento que consiste en las  
fórmulas de espuma a base de poliolos largos, por una parte y en  
poli-isocianatos, en cuasi-prepolimeros o en prepolimeros por  
otra, en sustituir agua y una parte de los poliolos largos por  
al menos un producto polifuncional que comprenda al menos dos  
10 hidrógenos activos, uno de los cuales, al menos, pertenezca a un  
grupo amino.

Ahora bien, ha sido apercibido que, para obtener los pro-  
ductos buscados, no era indispensable que el producto polifun-  
cional sustituyendo a una parte de los poliolos largos y al agua,  
comprendiera un grupo amino, pero que hacia falta:

15 a) que este producto polifuncional, que será en lo su-  
cesivo denominado eslabón o eslabón corto, lleve al menos dos H  
lábilés, es decir sea, por ejemplo, un poliolo, una poliamina,  
un poliolo aminado, un amino-alcohol, un amino-ácido, un ami-  
no-fenol, incluso el agua, tenga un peso máximo por función H  
20 lábil de 200 g, reaccione activamente con las funciones NCO de  
los isocianatos o de los prepolimeros, pudiendo este eslabón  
corto llevar, eventualmente, uno o varios núcleos por molécula;

25 b) que las moléculas de los poliolos o de otros portadores  
de H lábilés largos esten reunidos en el curso de la reacción  
por grupos de, al menos, seis núcleos, de preferencia aromáti-  
cos;

30 c) que el peso del polímero total esté comprendido entre  
300 y 800 g, por núcleo, es decir que exista al menos un núcleo  
por 800 g. de masa de productos y, al menos, un núcleo por 300 g.;



d) que el peso de los constituyentes del polímero final, por posición reactiva entre NCO libre y H lábil, esté comprendido entre aproximadamente 200 y 800 g. y, de preferencia, entre 400 y 600 g.;

5 e) que los poliolos largos u otros portadores largos de H lábiles, tales como poliáminas, amino-alcoholes, poliolos aminados, amino-ácidos, amino-fenoles, tengan un peso, por función hidrógeno lábil, superior a 750 g., de preferencia comprendido entre 750 y 2.500 g. y entren en la fórmula global para 5 a 40% de los NCO  
10 totales (es decir del total de los NCO que queden libres agregados a los que han sido ya combinados al prepararse los prepolímeros);

f) que los eslabones cortos portadores de hidrógeno lábil, definidos más arriba, entren en la fórmula global para los 95 a 60% restantes de los NCO totales, no sobrepasando el tenor en agua  
15 de 25% y estando, de preferencia, comprendido entre 0 y 10% de los NCO totales.

Queda bien entendido que, cuando se habla de pesos por núcleo, por posición reactiva o por función H lábil, estos pesos deben entenderse divididos por el número de Avogadro ( $6,06 \times 10^{23}$ ),  
20 es decir, la relación entre la molécula-gramo y la molécula.

Los núcleos del grupo de unión, cuyos extremos son, a menudo, núcleos dimanantes de un poli-isocianato cíclico dimanen, para los otros, de constituyentes cíclicos que pueden ser isocianatos, polia-  
25 minas, amino-alcoholes, amino-ácidos, amino-fenoles etc., o de otros productos cíclicos que comprenden, al menos, dos grupos -N=C=O o dos H lábiles. Pueden, por tanto, provenir, en parte, de poli-isocianatos de base y, en parte, de los productos cíclicos o policíclicos arriba mencionados.

El producto perseguido por la invención debe reunir la flexi-  
30 bilidad, es decir un buen alargamiento elástico, y la firmeza, es decir un módulo de elasticidad bastante elevado.

337478



Para obtener estas características se utiliza, por tanto, para la flexibilidad, poliolsos largos u otros portadores de H lábil igualmente largos, incluidos los poliolsos llamados también poliésteres de un peso por H lábil, es decir por función OH, NH<sub>2</sub>, NH o análogo comprendido, de preferencia, entre 750 g. y 2.500 g. Se pueden también utilizar prepolímeros o cuasiprepolímeros obtenidos partiendo de poliolsos y de poli-isocianatos. Lo que asegura las características de firmeza es el número bastante elevado de núcleos bien agrupados, sea enlazados, sea unidos por eslabones cortos.

Para obtener un producto monolítico cuya facultad sensorial decrezca progresivamente de la compacidad en superficie a una estructura celular en el interior, hace falta, principalmente, utilizar una mezcla de constituyentes cuya reactividad sea bastante rápida para impedir los cambios térmicos entre el interior y la superficie. Se precisa que la relación entre la tensión de vapor del líquido a bajo punto de ebullición introducido en la mezcla o del CO<sub>2</sub>, cuando se opera en presencia de agua, y la viscosidad del producto crezca mucho más rápidamente en el interior que en la superficie, es decir mucho más rápidamente allí donde la reacción es adiabática que allí donde ésta es enfriada por el aire a 20 - 50° C o el molde a 20 - 55° C, es decir, en definitiva, que el líquido generador de gas o de CO<sub>2</sub> pueda vaporizarse en el interior y que no pueda hacerlo en la capa superficial.

Se comprende, desde ahora, que la velocidad de la reacción debe ser bastante grande para que no haya más que pocos intercambios térmicos entre el interior y la superficie, de forma que no se atenuen las diferencias de la relación tensión de vapor / viscosidad en cada una de las dos zonas.

El procedimiento se orienta, por tanto, a la obtención



de reacciones muy exotérmicas y, para ello, prevé que un cierto número de núcleos, como por ejemplo los núcleos de di-isocianato de tolueno, no estén unidos por anticipado entre si y que se necesite agregar eslabones de unión que aporten posiciones reactivas numerosas para una masa reducida.

5

El calor de reacción es entonces bastante elevado y, si se emplea un sistema de catalizadores conveniente, se podrá regularizar la velocidad de reacción. Gracias a este fuerte calor de reacción y a la rapidez de esta reacción se podrá beneficiar de toda la diferencia entre los fenómenos que se desarrollan en la superficie y los que se desarrollan en el centro.

10

Es evidente que, pasando de un sistema de catalizadores a otro, se podrá hacer variar la relación tensión de vapor / viscosidad, en función de la temperatura y del tiempo transcurrido.

15

Las características de los productos obtenidos, según la invención, son debidas al hecho de que, para una proporción determinada entre las cadenas largas y los aglomerados de núcleos reunidos por los eslabones cortos, se ha escogido el agrupar los núcleos, por una parte, y los elementos lineales por otra parte, en lugar de repartir núcleos aislados o poco agrupados entre las cadenas medias.

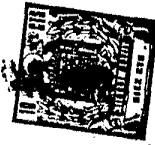
20

Se ha buscado, según la invención, combinar las características de una espuma semi-rígida (módulo o conducta elevados) y de una espuma flexible (elasticidad, alargamiento, resistencia al desgarre muy elevados), evitando un desprendimiento demasiado importante de  $CO_2$  y conservando, sin embargo, el número y la distribución espacial media de núcleos necesarios para la obtención de estas buenas características.

25

La característica de firmeza exige también una cierta densidad, de al menos  $50 \text{ g/dm}^3$ , por ejemplo de 50 a  $500 \text{ g/dm}^3$ . Una densidad tal no es realizable más que si el desprendimiento

30



de  $\text{CO}_2$ , en el curso de la reacción, no es demasiado importante, es decir que si no hay demasiada agua en la agrupación de unión.

En efecto, no se podría obtener una concentración suficiente de núcleos en presencia de un poliolo largo, empleando agua como agente exclusivo de unión, más que a condición de desprender una cantidad de  $\text{CO}_2$  importante que no pueda ser evitada en la superficie, la cual no resultaría compacta y que daría una densidad débil al producto terminado que carecería, entonces, de las características mecánicas deseadas.

Se ve, pues, que es indispensable utilizar agentes de unión distintos al agua, no pudiendo ésta ser suprimida sino difícilmente, aunque no sea ello más que por el solo hecho de que ésta existe siempre en los poliolos.

A título en modo alguno limitativo, se dan a continuación un cierto número de ejemplos de composiciones destinadas a obtener el producto según la invención. Estos ejemplos se han limitado, voluntariamente, a un sistema único de catalizadores, de agentes tenso-activos y de agentes generadores de gas, de modo que se evite el que puedan confundirse los efectos debidos a estos aditivos con los que provengan de la composición de bases del producto, pero, bien entendido, esto no constituye ni la única ni la mejor solución posible.

En estos ejemplos, las proporciones de productos de cadenas largas, de poli-isocianatos, de cadenas cortas portadores o no de núcleos están dadas en equivalente, es decir en peso equivalente a una función activa de la masa molecular, equivalentes  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  para los isocianatos e equivalente hidrógeno lábil para los portadores de H lábil, incluyendo los poliolos: las proporciones de catalizadores, de tenso-activos y de productos espumantes están indicados en porcentaje.

Habiéndose respetado los principios fundamentales, que-



da del dominio del perito en la materia el escoger la naturaleza y la cantidad:

5

- disolventes volátiles según el espesor de piel que se desée, teniendo en cuenta la temperatura adoptada y según la densidad interna deseada

- agentes tenso-activos según la dimensión y la proporción deseada de las células abiertas y de las células cerradas

10

- elección de la naturaleza y de la cantidad de cada uno de los catalizadores para obtener que la evolución de la relación de la tensión de vapor sobre la viscosidad sea conveniente para dar una superficie compacta y un interior celular, teniendo en cuenta los otros parámetros.

En cada ejemplo se ha indicado:

15

Con a el número de núcleos de la agrupación de unión entre poliols.

Con b, el peso de polímero final por núcleo.

Con c, el número de posiciones reactivas por agrupación de unión entre poliols.

20

Con d, el peso del conjunto de los constituyentes del polímero final por posición reactiva entre NCO libres y H lábiles.

Con e, el peso por H lábil del más largo de los eslabones cortos.

25

En los ejemplos que siguen, no se indicará más que las fórmulas de la mezcla utilizada, ya que el modo de preparación de esta mezcla y el de la espuma a obtener partiendo de esta mezcla, son los indicados en la solicitud de la patente.

#### EJEMPLO 1

30

La mezcla está constituida por: 0,66 equivalentes de 4,4'-(2-hidroxi-isopropilo) difenil metano (dialcohol a dos núcleos) por 1,33 equivalente de 4,4' metileno-bis-ortoclo-



rosnilina (diamina de 2 núcleos enlazados ) y 0,1 equivalente de  
 agua, por 1 equivalente de poliolo con terminaciones OH, princi-  
 palmente primario, por un peso equivalente de 1.300, y por 3,2  
 equivalentes de di-isocianato de toluileno a 80% de 2 - 4 y  
 5 20% de 2 - 6 (llamado en lo sucesivo T.D.I. 80/20).

a = 7                    c = 6                    e = 185  
 b = 531                d = 620

EJEMPLO 2

La mezcla está constituida por: 2,06 equivalentes de  
 10 diaminodifenilsulfona (diamina de 2 núcleos ) y 0,1 equiva-  
 lente de agua, por un equivalente de triol con terminaciones  
 OH principalmente primario, de un peso equivalente de 1300 y  
 por 3,2 equivalentes de T.D.I. 80/20

15 a = 7  
 b = 516  
 c = 6  
 d = 604  
 e = 124

EJEMPLO 3

20 La mezcla está constituida por: 2,06 equivalentes de  
 diclorobencilina (diamina de 2 núcleos) y 0,1 equivalente de  
 agua, por un equivalente de triol con terminaciones OH princi-  
 palmente primario, de un peso equivalente a 1300 y por 3,2  
 equivalentes de T.D.I. 80/20

25 a = 7  
 b = 516  
 c = 6  
 d = 604  
 e = 126



EJEMPLO 337478

5 La mezcla está constituida por : 1,5 equivalentes de fenil etanol amina (amino-alcohol de 1 núcleo), por 2 equivalentes a di etileno glicol, por 0,5 equivalente de Caradol 520 de 4 funciones OH, por el equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario, por un peso equivalente a 1.500 (peso molecular 4.500) y por 3 equivalentes de T.D.I. 80/20 y por 2 equivalentes de difenil metano di-isocianato:

- 10 a = 20  
 b = 533  
 c = 10  
 d = 470  
 e = 90

15 EJEMPLO 5

La mezcla está constituida por : 2 equivalentes de orto-nitro-parafenileno diamina (diamina de 1 núcleo ) como portador de núcleos, por 1 equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario, por un peso equivalente de 1.666 (peso molecular 5.000) y por 3 equivalentes de una mezcla 88/12 de metileno-bis-4,4' (fenil isocianato) y de metileno-bis-2,4' - (fenil isocianato), como poli-isocianato:

- 25 a = 8  
 b = 548  
 c = 6  
 d = 731  
 e = 76,5



EJEMPLO 6

**337478**

5 La mezcla está constituida por : 3 equivalentes de 4-4' - metileno-bis-orto - cloro anilina (diamina de 2 núcleos enlazados), por 2 equivalentes de glicol (2 funciones OH) por 1 equivalente de Caradol 520 (tetrol), por 1 equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario, por un peso equivalente de 1.500 (peso molecular 4.500) y por 7 equivalentes de T.D.I. 80/20.

- 10
- a = 26
  - b = 411
  - c = 14
  - d = 381
  - e = 134

EJEMPLO 7

15 La mezcla está constituida por: 3 equivalentes de 4,4' metileno-bis-orto cloroanilina, por 2 equivalentes de Neopentilglicol (2 funciones OH) , por el equivalente Caradol 520 (tetrol), por un equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario de un peso equivalente a 1.500 (peso molecular 4.500) y por 7 equivalentes de T.D.I. 80/20.

- 20
- a = 26
  - b = 417
  - c = 14
  - d = 388
  - e = 134

25

EJEMPLO 8

30 La mezcla está constituida por : 2 equivalentes de 4,4'-metileno - bis - orto - cloroanilina (diamina de 2 núcleos enlazados), por un equivalente de di etileno glicol, ( 2 funciones OH) por un equivalente de trihidroxi-etil eter del glicerol ( 3 funciones OH) , por un equivalente de triol



con terminaciones OH principalmente primario de un peso equivalente de 1.500 (peso molecular 4.500) y por 5 equivalentes de T.D.I. 80/20.

5

- a = 13
- b = 518
- c = 10
- d = 466
- e = 134

EJEMPLO 9

10

La mezcla está constituida por : 2 equivalentes de Caradol 520 ( 4 funciones OH), por 4 equivalentes de di etileno glicol ( 2 funciones OH), por un equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario de un peso equivalente de 1500 (peso molecular 4500), y por 6 equivalentes de una mezcla 88/12 de metileno bis-4,4' - (fenil isocianato) y de metileno 2,4'-(fenil isocianato), como poli-isocianato, y por un equivalente T.D.I. 80/20.

15

Se ve en este ejemplo que solo los isocianatos son portadores de núcleos;

20

- a = 14
- b = 436
- c = 14
- d = 405
- e = 108

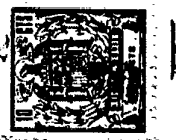
EJEMPLO 10

25

Se parte de un polímero obtenido a partir de 1 equivalente de triol de un peso equivalente a 1500 (peso molecular 4.500), de 3 equivalentes de di etileno glicol y de 15 equivalentes T.D.I. 80/20. Este polímero comprende 11 equivalentes libres de grupo  $-N = C = O$  y 11 posiciones reactivas disponibles.

30

La mezcla, según la invención, se obtiene agregando 11



equivalentes de di-etileno glicol sirviendo de eslabones.

En este caso hay:

$$a = 15$$

$$b = 473$$

$$c = 11$$

$$d = 322$$

$$e = 53$$

5

EJEMPLO 11

La mezcla está constituida por: 2 equivalente de 4-4'  
-(2-hidroxi-isopropoxi) fenilmetano (dialcohol de 2 núcleos),  
por 3 equivalentes de 1-2-3-hidroxi-isopropoxi propano, por  
un equivalente de triol con terminaciones OH principalmente  
primario de un peso equivalente a 1.500 (peso molecular 4.500)  
y por 6 equivalentes T.D.I. 80/20.

10

15

$$a = 18$$

$$b = 532$$

$$c = 12$$

$$d = 443$$

$$e = 185$$

20

EJEMPLO 12

La mezcla está constituida por: 3 equivalentes de dicloro-  
bencidina (diamina de 2 núcleos) por 3 equivalentes de Caradol  
520 (4 funciones OH), por un equivalente de un triol con ter-  
minaciones OH principalmente primario, de un peso equivalente  
a 1.500 (peso molecular 4.500), y por 7 equivalentes T.D.I.  
80/20.

25

$$a = 16$$

$$b = 428$$

$$c = 14$$

$$d = 398$$

$$e = 126$$

30



EJEMPLO 13      **337478**

La mezcla está constituida por: 2,06 equivalentes de dianisidina (diamina de 2 núcleos) y 0,1 equivalente de agua, por un equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario, por un peso equivalente de 1.300 y de 3,2 equivalentes de T.D.I. 80/20.

5

a = 7

b = 516

c = 6

d = 604

10

e = 129

EJEMPLO 14

La mezcla está constituida por 8 equivalentes de 2 étil 1-3 hexanediol que sirve de eslabón corto, y por un equivalente de polioliol tetra-funcional procedente de la condensación del óxido de propileno y del óxido de etileno sobre la etileno diamina de un peso equivalente de 1875 g ( es decir de un peso molecular de 4 x 1875 g. = 7.500 g.) y por 9 equivalentes de T.D.I. 80/20.

15

En este ejemplo, en que el solo portador de núcleo es el isocianato de base, se ve que :

20

a = 9

b = 720

c = 18

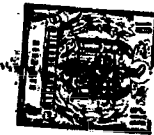
d = 360

e = 73

25

EJEMPLO 15

La mezcla está constituida por: 4 equivalentes de tris (hidroximetil) aminometano, por un equivalente de polioliol tetrafuncional procedente de la condensación del óxido de propileno y del óxido etileno sobre el etileno de un peso equivalente a 1875 g.



( es decir de un peso molecular de  $4 \times 1875 \text{ g} = 7.500 \text{ g}$ ),  
y por 5 equivalentes de disocianato de difenilmetano  
(caradato 30'').

Se ve en este ejemplo en que el solo portador de  
núcleos es el isocianato de base que:

a = 10

b = 539

c = 10

d = 539

e = 30

EJEMPLO 16

La mezcla está constituida por: 2 equivalentes  
de 4,4'-metileno-bis-orto-cloroanilina (diamina de 2 núcleos  
enlazados), como portador de núcleos, por dos equivalentes de  
etilamino etanol como eslabón, por un equivalente de triol  
con terminaciones OH principalmente primario , de un peso equi-  
valente a 1666 (peso molecular 5.000) y por 5 equivalentes  
de T.D.I. 80/20.

a = .9

b = 546

c = 10

d = 491,8

e = 134

EJEMPLO 17

La mezcla está constituida por 2 equivalentes de  
ortonitro-parafenileno diamina ( de un núcleo), de un equi-  
valente de triol con terminaciones OH principalmente primario  
de un peso equivalente a 1.300, por 3 equivalentes de di-iso-  
cianato de difenilmetano .

337478



- a = 8
- b = 468
- c = 6
- d = 624,3
- e = 76,5

5

EJEMPLO 18

Se parte de un polímero obtenido a partir de un equivalente de triol de un peso equivalente a 1.666 ( peso molecular 5000) y de 8 equivalentes de T.D.I. 80/20 . Este polímero comprende 7 equivalentes libres del grupo  $-N=C=O$  y 7 posiciones reactivas disponibles.

10

La mezcla según la invención se obtiene agregando 7 equivalentes de propileno glicol 1-2, que sirven de eslabones.

15

En este caso hay:

- a = 8
- b = 657
- c = 14
- d = 375,4
- e = 38

20

EJEMPLO 19

La mezcla está constituida por: 2 equivalentes de 4-cloro-ortoaminofenol (de 1 núcleo) por un equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario de un peso equivalente a 1.300 , por 3 equivalentes de di-isocianato de difenilmetano **bruto** (Caradato 30)

25

- a = 8
- b = 467,7
- c = 6
- d = 622
- e = 73

30



EJEMPLO 20

La mezcla está constituida por: 7 equivalentes de propileno glicol -1-2, por un equivalente de triol con terminaciones OH principalmente primario, de un peso equivalente a 1666 (peso molecular 5000) , y por 8 equivalentes T.D.I. 80/20.

a = 8

b = 657

c = 16

d = 328,5

e = 38

EJEMPLO 21

La mezcla está constituida por: 2 equivalentes de 4,4'-metileno-bis-orto-cloro-anilina (diamina de 2 núcleos enlazados), por 2 equivalentes de propileno glicol 1-2 como eslabón , por un equivalente de triol, con terminaciones OH principalmente primario, de un peso equivalente a 1666 ( peso molecular 5000) y por 5 equivalentes T.D.I. 80/20.

a = 9

b = 543,3

c = 10

d = 489

e = 134

NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como propio y nuevo a favor de Sté QUILLERY, Sté Anonyme, domiciliada en La Garenne-Colombes (Francia), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

PRIMERA.- Procedimiento de fabricación de piezas moldeadas en espuma plástica de poliuretano, con capa superficial no alveolar, elásticas, flexibles, impermeables, que tengan una buena resistencia



337478

al desgarre y a la deformación plástica cuya superficie sea compacta y cuyo interior sea celular, de densidad comprendida entre 50 y 500 g/dm<sup>3</sup>, y de preferencia entre 100 y 300 g/dm<sup>3</sup> caracterizado en que se vierte en un molde un solo líquido que se ha acabado de obtener por mezcla de constituyentes portadores de, al menos, 2 NCO de constituyentes portadores de, al menos, 2 hidrógenos lábiles, que reaccionan con los constituyentes portadores de NCO, bajo formas de OH, de NH<sub>2</sub> o de NH y que comprenden, por una parte, constituyentes de cadenas largas, es decir de un peso por H lábil superior a 750 g y, de preferencia, comprendidos entre 750 g y 2500 g y que entren en la fórmula global para 5 a 40% de los NCO totales, por otra parte, de eslabones cortos, es decir de un peso por H lábil inferior a 200 g y que entra en la fórmula global para los 95 a 60% restantes de los NCO totales, estando el tenor en agua comprendido, en esta segunda categoría de los constituyentes, siempre inferior a 25% y, de preferencia, comprendido entre 0 y 10% de los NCO totales, siendo las proporciones entre los constituyentes de cadenas largas y los constituyentes de cadenas cortas tales que el peso del conjunto de los constituyentes del polímero final, por posición reactiva entre NCO libre y H lábil, esté comprendida entre 200 y 800 g y de preferencia, entre 400 y 600 g, siendo los constituyentes portadores de NCO y los eslabones cortos portadores de núcleos, escogidos de tal manera que cada grupo de estos elementos, que reúnen entre ellos los constituyentes de cadenas largas, comprenda, al menos, seis núcleos, y estando comprendido el peso del polímero final entre 300 g y 800 g por núcleo.

SEGUNDA.- Procedimiento según la reivindicación primera, caracterizado en que los constituyentes portadores NCO son poliisocianatos tales como el di-isocianato de toluileno, el di-

337478<sup>5</sup>



socianato de metileno, el di-isocianato de mentano el di-isocianato de exhametileno, o prepolímeros resultantes de la combinación previa de estos poli-isocianatos con portadores de hidrógenos lábiles en cantidad insuficiente para saturar la totalidad de los NCO.

5

TERCERA.- Procedimiento según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado en que los constituyentes portadores de, al menos, dos hidrógenos lábiles son poliolos, poliaminas aminoalcoholes, poliolos aminados, amino-ácidos o amino-fenoles.

10

CUARTA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados en que son aportados núcleos por los poli-isocianatos.

15

QUINTA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que son aportados núcleos por eslabones cortos.

SEXTA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que son aportados núcleos por las cadenas largas.

20

SEPTIMA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que una pequeña parte de los eslabones cortos son agua.

25

OCTAVA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que se vierte el líquido inmediatamente después de su mezcla en un molde apropiado, la temperatura de cuya superficie útil está regulada a una temperatura comprendida entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $+70^{\circ}\text{C}$ .

30

NOVENA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la superficie útil del molde metálico, de polímero o de elastómero de silicona, presenta una temperatura comprendida entre  $20$  y  $55^{\circ}\text{C}$ .

337478



5 DECIMA.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que se incorpora al líquido generador un disolvente volátil tal como freones y cloruro de metileno, en proporciones variables según el espesor de piel desecada y en cantidades variables según la densidad interior desecada.

UNDECIMA.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PIEZAS MOLDEADAS EN ESPUMA PLASTICA DE POLIURETANO, CON CAPA SUPERFICIAL NO ALVEOLAR.

10 Tal y como se deja descrito en la memoria precedente que consta de diecinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 2 Marzo 1967

P.A. de Sté QUILLERY, Sté Anonyme

Victor Gil Vega