

340826

P.- 35.227
Nº 74904 U.S.
Serial Nº 552.612

340826

Memoria descriptiva



19 MAY 1967

para solicitar PATENTE DE INVENCION porVEINTeaños

a nombre de MOBAY CHEMICAL COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Penn Lincoln Parkway, West Pittsburgh,
Pensilvania, Estados Unidos de América,

por:

" METODO PARA PREPARAR UN POLIURETANO QUE TIENE
PARTICULAS DISCRETAS DE UN SOLIDO "

(Clase Internacional C08g)

5-7-67

- 1 -



La presente invención se refiere, en general, a poliuretanos, y más en particular a un método perfeccionado para incorporar uniformemente partículas discretas de una carga sólida en productos de poliuretano, más en particular espumas de poliuretano.

En la preparación de un poliuretano por reacción entre un poliisocianato y un compuesto que contiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivo, según se determina por el método de Zerewitinoff, se ha hallado que las propiedades físicas del producto resultante, especialmente en el caso de productos celulares, son reforzadas mucho por inclusión de una carga sólida en la formulación. La capacidad para sostener cargas, y la densidad del producto de poliuretano aumentan mucho por adición de cargas, y esto es particularmente importante respecto a las espumas de poliuretano, ya que añade peso al producto de poliuretano, característicamente ligero, y da una espuma de sensación al tacto similar a la de una espuma de látex, que a menudo es preferida por el consumidor.

Sin embargo, se han encontrado grandes dificultades para dispersar partículas discretas de una carga, uniformemente, en una formulación de poliuretano. Tomando el sulfato bórico como ejemplo, se halla que las partículas se aglomeran cuando son mezcladas con líquidos de cualquier tipo, incluyendo los componentes líquidos de una mezcla de reacción de poliuretano. En consecuencia, los ramos de partículas se distribuyen de forma no uniforme en el líquido, y atrapan grandes cantidades de aire. El aire está presente debido a la adsorción en la gran área superficial de las partículas de sulfato bórico, que tienen ta-



maño de micras. Aunque la densidad de las cargas adecuadas es grande, cuando son molidas a partículas se reduce su densidad en aproximadamente $2/3$; por contacto con líquidos, las partículas se aglomeran, se forma una corteza en el exterior del aglomerado, y el aire es atrapado, con las partículas, dentro de la masa encortezada. Una vez rotas estas partículas en una cabeza mezcladora, o cuando todos los componentes del poliuretano son mezclados entre sí, el aire es desprendido y queda atrapado en la formulación, que ya está en reacción.

El aire atrapado provoca burbujas y huecos en el poliuretano celular, e irregularidades en la estructura de las celdas.

Además de la falta de homogeneidad en la formulación, se originan otros problemas debidos a la aglomeración y tendencia de las cargas a sedimentar, tales como, por ejemplo, obturaciones en el aparato que se esté usando para mezclar o transportar el material. Debido a la naturaleza muy abrasiva de las cargas más adecuadas para las formulaciones de poliuretano, la obturación y sedimentación que acompañan invariablemente a su uso provocan la erosión del equipo, que en algunos casos puede hacerle inservible.

Se han ensayado algunos procedimientos de tipo discontinuo, en un intento para eliminar estas dificultades en la preparación de un material plástico de poliuretano, pero no se ha hallado que constituyeran la solución total del problema. Por ejemplo, una operación de tipo discontinuo no permitiría flexibilidad de formulación ni variedad de concentración, una vez decidida la proporción



inicial entre carga y reaccionantes. Como corolario, si se requiere un cambio rápido de una formulación a otra, sea o no sea necesario cambiar la concentración de la carga, habría que parar el equipo, vaciarlo y limpiarlo, tras lo cual habría que introducir nuevos materiales en el sistema, que habría de ser reajustado antes de completar el cambio.

Otra desventaja de la preparación discontinua es el tamaño, excesivamente grande, del equipo requerido para grandes series de producción. Tal procedimiento es comercialmente indeseable, y ejemplifica la necesidad de un método más práctico.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un método para dispersar partículas sólidas de una carga en una mezcla de reacción de espuma de poliuretano, que está exento de las anteriores dificultades.

Otro objeto de la invención es proporcionar un aparato que permite la formulación rápida, uniforme, continua y versátil de una mezcla de reacción de espuma de poliuretano que contiene una carga.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un método conveniente para incluir partículas discretas de una carga sólida, en cantidades determinadas cuidadosamente controlables, uniformemente por toda una mezcla de reacción de espuma de poliuretano.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un método y aparato que permitirá la dispersión uniforme de partículas discretas de una carga sólida en una mezcla de reacción de espuma de poliuretano, y, en consecuencia, en el producto acabado de poliuretano, al



tiempo que permite también la rápida conversión de una con-
centración y/o formulación a otra.

Aún otro objeto de la invención es propor-
cionar un aparato que permitirá efectuar todos los obje-
5 tos anteriores, sin experimentar obturaciones ni erosión,
y que puede ser fácil y rápidamente limpiado, sin necesi-
dad de desmantelarlo.

Estos y otros objetos serán evidentes por
la siguiente descripción y dibujo adjunto, en el que se
10 ilustra diagramáticamente el aparato preferido de la in-
vención.

Los anteriores objetos, y otros, se efec-
túan según la invención, en términos generales, proporcio-
nando un método para preparar un poliuretano celular que
15 tiene partículas discretas de un sólido, que comprende es-
polvorear partículas sólidas en un compuesto orgánico lí-
quido que tiene átomos de hidrógeno capaces de reaccionar
con un poliisocianato orgánico para formar un poliuretano,
mientras se agita el líquido para suspender las partícu-
20 las de sólido en el líquido; someter la suspensión resul-
tante a una acción de cizalla, para romper cualquier aglo-
merado de sólido en el líquido, formando partículas dis-
cretas; hacer fluir la suspensión en forma de película del-
gada, con lo que escapan las burbujas de aire atrapado;
25 diluir la suspensión resultante con compuesto orgánico lí-
quido adicional, que tiene átomos de hidrógeno capaces de
reaccionar con poliisocianatos orgánicos para formar un
poliuretano; y mezclar después la dispersión resultante con
un poliisocianato orgánico, bajo condiciones que provocan
30 la formación de un poliuretano celular.



El nuevo procedimiento descrito se puede efectuar en el nuevo aparato ilustrado en el dibujo, en el que se incluye un elevador de cangilones 1, u otro medio adecuado para suministrar partículas sólidas a un depósito 2, en el que se almacenan las partículas sólidas; un mezclador 4 preliminar, con existencias mínimas; un dispositivo de alimentación 3, volumétrico o gravimétrico, que transporta las partículas sólidas desde el depósito 2 al mezclador 4 preliminar, que está provisto de un agitador 15; un depósito 6 de almacenamiento de líquido, en el que se almacena el compuesto orgánico líquido que tiene átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con un poliisocianato orgánico para formar un poliuretano; una bomba 10 para sacar el compuesto orgánico líquido del depósito, y llevarlo por unos medios 7 de transporte, hasta el mezclador 4 preliminar; un dispositivo 8 de gran efecto de cizalla, que recibe la suspensión procedente del mezclador 4 preliminar; y unos medios 9 de recirculación, para impulsar la descarga del dispositivo 8 de gran efecto de cizalla al desaireador 11, que tiene dispuesta, en forma de zigzag, una serie de planos inclinados, una artesa i, y tiene dos pasos de salida, 12 y 13, uno de los cuales, el 12, está conectado al mezclador 4 preliminar, y el otro de los cuales, el 13, está conectado a unos medios 14 de bombeo, que trabajan con un caudal de salida menor que el caudal de salida de los medios de recirculación, para permitir que el desaireador rebose al depósito 4 de mezclado, y, por tanto, los medios 14 de bombeo están conectados por una válvula 16 de tres vías a un mezclador 17 montado en serie, provisto de un agitador 18, en el cual mezclador



se añade una cantidad adicional de compuesto que contiene hidrógeno activo y que no tiene sólidos dispersados, junto con un agente de soplado, por las entradas 20 y 21; el mezclador montado en serie está conectado a una cabeza mezcladora, mediante un conducto 19, por el cual se lleva la dispersión procedente del mezclador montado en serie hasta la cabeza de mezclado, donde es mezclada con los restantes constituyentes de la formulación de espuma de poliuretano.

Uno de los atributos más sorprendentes de este aparato es que puede funcionar en procedimientos de tipo discontinuo o procedimientos continuos. El método de operación preferido es el continuo, para el cual se diseñó particularmente el aparato, pero, si se desea, se puede efectuar una operación discontinua con ventajas similares. Aún más, se puede mantener continua una operación continua aunque se esté cambiando la concentración de los componentes que se estén tratando en el aparato, si se desea.

Cada uno de los aspectos del aparato antes descrito es importante dentro del marco de la totalidad. La tolva de almacenamiento de las partículas sólidas ha de vibrar, para evitar el fenómeno de formación de puentes, que es la formación de un arco o cono de material en la tolva, por encima del área de salida. Tal formación de puentes provoca una alimentación errática, y una falta de uniformidad de la cantidad de partículas sólidas que pasan al mezclador preliminar. La vibración puede ser comunicada al depósito o tolva mediante un vibrador 5 de depósito.

340826



El dispositivo de alimentación, que transporta las partículas sólidas desde el área de la tolva de almacenamiento hasta el mezclador preliminar, puede ser de cualquier tipo adecuado que permita la medida o dosificación exacta de los sólidos, preferiblemente dentro de $\pm 2\%$, incluyendo un transportador de tornillo o un transportador de banda o correa. Preferiblemente, el transportador también vibra, para evitar el empaquetamiento de las partículas sólidas, aunque un transportador de gran velocidad puede conseguir el mismo resultado, y se puede usar también, así como cualquier otro tipo de dispositivo de alimentación o transportador que no permita el empaquetamiento de las partículas.

El mezclador preliminar debe ser un depósito con existencias mínimas, provisto de un agitador, y con una forma tal que evite la formación de torbellinos y la adición de aire a la mezcla de sólidos y poliol. Por existencias mínimas se quiere decir que el depósito solo tiene un tamaño suficientemente grande para permitir que se mojen las partículas y sean dispersadas en el líquido, para formar una suspensión inicial. Este es un factor crítico, ya que los sólidos que se están añadiendo al mezclador caerán sobre la superficie del poliol hasta que la masa se haga lo suficientemente densa para romper la superficie del líquido y caer al fondo, en forma de globo que tiene una corteza exterior y un núcleo interior pulverulento, a no ser que el diámetro del depósito sea lo suficientemente pequeño, y la agitación sea tan enérgica que se evite tal fenómeno. La agitación ha de ser tal que las partículas sean arrastradas hasta debajo de la superficie del líquido inme



da de partículas sólidas en el producto final. El agente de soplado se añade preferiblemente a la formulación en el momento de diluir con el segundo volumen del compuesto orgánico, y, posiblemente, incluso en mezcla previa con él.

5

La mezcla pasa del mezclador preliminar a un dispositivo de gran efecto de cizalla, tal como un molino de martillos o cualquier otro dispositivo adecuado de este tipo; preferiblemente se usa un desintegrador.

10

Se rompe cualquier partícula restante que no haya sido mojada, o que se haya aglomerado, y se obtiene una suspensión fluida que es bombeada a un desaireador. Una bomba de recirculación entre el dispositivo de gran efecto de cizalla y el desaireador impulsa a la suspensión a través

15

del dispositivo de gran efecto de cizalla, y le impulsa al desaireador. Se puede usar cualquier bomba capaz de trabajar con suspensiones abrasivas, pero es más preferible una bomba de dos etapas, que trabaje según el principio de cavidad móvil, accionada por un dispositivo de polea y banda, de velocidad única.

20

El desaireador es preferiblemente un recipiente rectangular, abierto en su parte superior, que tiene el fondo en pendiente, y cualquier número deseado de platos desmontables, en pendiente formando un cierto ángu-

25

lo, dispuestos en zigzag dentro de la estructura. El número de planos, y la pendiente de los planos en el desaireador, variará con el tipo de resina, los caudales, y la concentración de sólidos. Lo mejor es determinar el número

30

máximo impuesto por razones técnicas. Lo principal es aquí

340826



la cosa más importante; es decir, que incluso una suspensión muy viscosa, sea extendida en forma de película delgada, permitiendo que el aire atrapado escape rápidamente. El ángulo más preferido para los planos es 10° uniformemente, aunque se puede usar cualquier otro ángulo, incluso ángulos no uniformes. La suspensión entra en el desaireador por un distribuidor de flujo, o medios de dispersión tipo cortina, situados preferiblemente en o cerca de la parte superior abierta del recipiente, y fluye en hoja delgada o película descendente, de la dimensión menor posible, descendiendo por los platos para romper y disipar cualquier burbuja de aire. Se proporciona una conexión de manguera entre cada conjunto de platos, para limpieza y para su posible uso en conectar a la atmósfera cada etapa de desaireación, si se requiere en el tratamiento del material en cascada. Así, una de las ventajas del desaireador preferido, además de su facilidad de construcción con bajo coste, es que mediante mangueras y ventanas de purga en cada etapa de desaireación, los planos del desaireador pueden ser rascados y lavados si tiene lugar algo de sedimentación de los sólidos de la película que cae sin necesidad de parar y desmantelar el equipo. El desaireador tiene dos salidas, situadas preferiblemente en o cerca del extremo inferior del recipiente, una de las cuales vuelve a llevar al mezclador preliminar, mientras que por la otra se bombea la suspensión tratada a un mezclador montado en serie, a través de una bomba capaz de trabajar con suspensiones abrasivas. Se puede usar cualquiera de tales medios de bombeo adecuados, pero preferiblemente se debe usar una bomba de velocidad variable, que trabaje según el principio de cavidad mó-

340826



vil, tanto para mover como para medir la suspensión.

La velocidad o caudal de salida de la bomba de alimentación se ajusta de tal forma, en referencia a la velocidad o caudal de salida de la bomba de recirculación, que la salida de la bomba de recirculación sea al menos de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 veces mayor que la de la bomba de alimentación, permitiendo efectuar de esta forma de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 pasos a través del mezclador preliminar y desaireador, antes de canalizar la suspensión al mezclador montado en serie. Aunque se puede conseguir mayor número de pasos, no es aconsejable debido a que se llega a un punto de beneficios en disminución, en el que la ventaja de suavidad de la suspensión, y la desaireación conseguida, se equilibran frente a la desventaja de la posible sedimentación de sólidos y adición de aire, originadas por el procedimiento de recirculación.

La cantidad adicional de compuesto que contiene hidrógeno activo, a añadir para conseguir la concentración final deseada de sólidos en el producto, se añade a la suspensión en ese punto. Es expeditivo añadir el agente de soplado a usar, con el poliol adicional, según una realización preferida de la invención. Luego se canaliza la mezcla resultante a una cabeza de mezclado, por cualquier medio adecuado, y allí se mezcla con los otros componentes de una fórmula de poliuretano, y se hace reaccionar para producir un producto de poliuretano celular.

En la realización preferida del aparato descrito, entre la bomba de alimentación y el mezclador montado en serie hay una válvula de tres vías, cuya tercera sa-

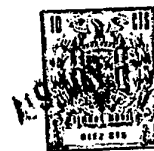
340826



lida está conectada al desaireador mediante un conducto. Este recurso es importante, ya que, una vez parado el sistema, los sólidos sedimentarán. La válvula de tres vias permite que haya una recirculación al desaireador, como
5 medio simple y eficaz de rejuvenecer la suspensión, e ilustra de nuevo la superioridad del presente aparato, que no necesita ser desmantelado después de cada parada o cambio de formulación.

Mediante la invención se puede añadir cualquier carga o partículas sólidas adecuadas, incluyendo
10 pigmentos, diversos minerales y sales tales como silicato de circonio, yeso, caliza, tiza, talco, sílice, óxido de circonio, mezclas de óxido de silicio, carbonato cálcico, finos de carbón y carbón orgánico, arcilla, y similares,
15 y mezclas de ellos. Se pueden usar, y se abarcan, cualquiera y todos los tipos de material sólido en partículas. Sin embargo, más preferiblemente, en la preparación de poliuretanos, se debe usar sulfato bórico, ya que esta carga es particularmente ventajosa para perfeccionar las propiedades físicas, incluyendo las características de soportar cargas, de un producto de poliuretano, para una densidad dada. El tamaño de las partículas de carga puede variar en amplio intervalo, pero preferiblemente estará comprendido entre las seleccionadas por tamizado con tamices
20 Tyler de malla 20 y 600. (aproximadamente 841 a 27 micras). La invención se puede usar también para suspender partículas de espuma desgarrada o molida, particularmente espuma de poliuretano, ya sea sola o en combinación con una carga adecuada, en una mezcla de reacción de espuma de poliuretano.
25
30

340826



Se puede usar cualquier compuesto orgánico adecuado, que contenga al menos dos grupos que contengan hidrógeno activo, según se determina por el método de Zerevitinoff, para reaccionar con los isocianatos en la preparación de poliuretano celular. Los compuestos que contienen hidrógeno activo aquí abarcados pueden contener cualquiera de los siguientes tipos de grupos que contienen hidrógeno activo, entre otros: -OH, -NH₂, -NH, -COOH, -SH, y similares. Son ejemplos de tipos adecuados de compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo, que son reactivos con un grupo isocianato, los poliésteres hidroxílicos; polialcoholilén éteres polivalentes; polioésteres polivalentes; poliacetales; polioles alifáticos, incluyendo alcanos-, alqueno- y alquino-
5 diones, -triones, -tetrones y similares; tioles alifáticos, incluyendo alcanos-, alqueno- y alquino-
10 tioles que tienen dos o más grupos -SH; poliaminas, incluyendo diaminas, triaminas, tetraminas y similares, aromáticas, alifáticas y heterocíclicas; así como mezclas de ellos. También se pueden
15 usar según el procedimiento de la presente invención compuestos que contienen dos o más grupos diferentes dentro de las clases antes definidas, tal como, por ejemplo, aminoalcoholes que contienen un grupo amino y un grupo hidróxilo, aminoalcoholes que contienen dos grupos amino y un
20 grupo hidróxilo, y similares. También se pueden usar compuestos que contienen un grupo -SH y un grupo -OH, o dos
25 grupos -OH y un grupo -SH, así como aquellos que contienen un grupo amino y un grupo sSH, y similares.

El peso molecular del compuesto orgánico que
30 contiene al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo

340826



puede variar en amplio intervalo. Sin embargo, preferible-
 mente, al menos uno de los compuestos orgánicos que contie-
 nen al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo,
 que se usan en la producción del plástico de poliuretano,
 5 tiene un peso molecular al menos aproximadamente igual a
 200, con un índice de hidróxilo comprendido entre aproxi-
 madamente 25 y aproximadamente 800, e índices de ácido,
 cuando sea aplicable, menores que aproximadamente 5.

Se puede usar cualquier poliéster hidroxili-
 10 co adecuado, incluyendo poliésteres de lactona, tal como,
 por ejemplo, el producto de reacción de un poliácido car-
 boxílico y alcohol polivalente. Se puede usar cualquier
 ácido policarboxílico adecuado, tal como, por ejemplo, áci-
 do oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutá-
 15 co, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido
 azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido tápsico,
 ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido al-
 fa-hidromucónico, ácido beta-hidromucónico, ácido alfa-bu-
 til-alfa-etilglutárico, ácido alfa, beta-dietilsuccínico,
 20 ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico,
 ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido melofánico, áci-
 do prehnítico, ácido piromelítico, ácido bencenopentacarbo-
 xílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 3,4,9,10
 -perilenotetracarboxílico, y similares. Se puede usar cual-
 25 quier alcohol polivalente adecuado, tal como, por ejemplo,
 etilénglicol, 1,3-propilénglicol, 1,2-butilénglicol, 1,2-
 propilénglicol, 1,4-butilénglicol, 1,3-butilénglicol, 1,5-
 -pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,6,hexano-
 diol, 1,7-heptanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,3,6
 30 -hexanotriol, trietanolamina, pentaeritrita, sorbita, y si-

340826



milares.

El poliéster hidroxílico puede ser también una poliésteramida tal como la obtenida, por ejemplo, incluyendo alguna amina o aminoalcohol en los reaccionantes para la preparación de los poliésteres. Así, las poliésteramidas se pueden obtener condensando un aminoalcohol, tal como etanolamina, con los ácidos policarboxílicos aquí indicados, o se pueden preparar usando los mismos componentes que constituyen el poliéster hidroxílico, siendo diamina, tal como etiléndiamina y similares, solo una porción de los componentes.

Se puede usar cualquier poliéster alcohilénico polivalente adecuado, tal como, por ejemplo, el producto de condensación de un óxido de alcoholeno, que empieza con cualquier iniciador adecuado. El iniciador puede ser un compuesto difuncional, incluyendo agua, de manera que el poliéster resultante es esencialmente una cadena de grupos oxialcohilénicos repetidos, tal como en el poliéster glicol etilénico, poliéster glicol propilénico, poliéster glicol butilénico, y similares; o bien el iniciador puede ser cualquier compuesto adecuado que contenga hidrógeno activo, que puede ser un monómero o incluso un compuesto que tenga un peso molecular relativamente alto, incluyendo otros compuestos que contienen hidrógeno activo, como se ha expuesto aquí. Se prefiere que los iniciadores, incluyendo como tales, aminas, alcoholes y similares, tengan de 2 a 8 puntos activos a los que se puedan añadir los óxidos de alcoholeno. Se puede usar cualquier óxido de alcoholeno adecuado, tal como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno,

340826



tetrahidrofurano, epihalohidrinas, tales como epiclorhidrina, óxido de estireno, y similares. Se puede usar cualquier iniciador adecuado, incluyendo, por ejemplo, agua, alcoholes polivalentes, preferiblemente que tengan de 2 a 8 grupos hidróxilo, aminas, preferiblemente que tengan de 2 a 8 átomos de hidrógeno reemplazables, unidos a átomos de nitrógeno, y similares. También se pueden usar como iniciadores los ácidos de fósforo, pero los compuestos de fósforo son algo peculiares, y requieren diferentes formas de preparación, como se expone más en particular más adelante. Los poliéteres alcoholénicos polivalentes resultantes, con las diversas bases de nitrógeno, fósforo y similares, pueden tener grupos hidróxilo primarios o secundarios, o mezclas de grupos hidróxilo primarios y secundarios. Se prefiere usar óxidos de alcoholeno que contengan de 2 a 5 átomos de carbono, y, en términos generales, es ventajoso condensar de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 moles de óxido de alcoholeno por grupo funcional del iniciador. Hay muchos procedimientos adecuados para preparar poliéteres alcoholénicos polivalentes, incluyendo las patentes EE. UU. 1.922.459, 3.009.939 y 3.061.625, o por el procedimiento expuesto por Wurtz en 1859, y discutido en la Enciclopedia de tecnología química (Encyclopedia of Chemical Technology), volumen 7, págs. 257 a 262, publicada por Interscience Publishers, Inc. (1951).

Son ejemplos específicos de iniciadores el agua, etilénglicol, propilénglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, arabita, sorbita, maltosa, sacarosa, amoniaco, dietanolamina, trietanolamina dipropanolamina, tripropanolamina, dietanolpropanolamina, tributanol-



mina, 2,4-toliléndiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, p,p',
p'' -trifenilmetanotriamina, etiléndiamina, propiléndiamina,
propiléntriamina, N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-
etiléndiamina, dietiléntriamina, y similares. Los poliols
5 que contienen fósforo se describen más adelante de forma
más completa.

Se puede usar cualquier politioéter poliva-
lente adecuado, tal como, por ejemplo, el producto de con-
densación de tiodiglicol o el producto de reacción de un
10 alcohol polivalente, tal como los aquí expuestos para la
preparación de los poliésteres hidroxílicos, con cualquier
otro tioéter glicol adecuado. En las patentes EE. UU.
2.862.972 y 2.900.368 se exponen otros politioéteres poli-
valentes adecuados.

15 Se puede usar cualquier poliacetal adecuado,
tal como, por ejemplo, el producto de reacción de formal-
dehido, o cualquier otro aldehido adecuado, con un alcohol
polivalente, tal como los aquí expuestos para la prepara-
ción de los poliésteres hidroxílicos.

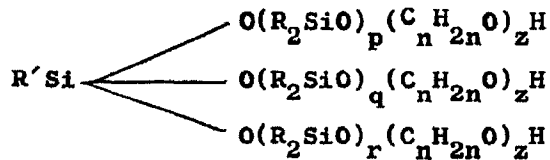
20 Se puede usar cualquier poliol alifático ade-
cuado, tal como, por ejemplo, alcanodiolos, incluyendo, por
ejemplo, etilénglicol, 1,3-propilénglicol, 1,2-propilénglicol,
1,4-butilénglicol, 1,3-butilénglicol, 1,5-pentanodiol, 1,4
-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptano-
diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 1,20-ei-
25 cosanodiol, y similares; alquenodiolos, tal como, por ejem-
plo, 1-butenol-1,4-diol, 1,3-butadieno-1,4-diol, 2-penteno-
1,5-diol, 2-hexeno-1,6-diol, 2-hepteno-1,7-diol, y simila-
res; alquinodiolos, tal como, por ejemplo, 2-butino-1,4-
30 diol, 1,5-hexadieno-1,6-diol, y similares; alcanotrioles,

340826



tal como, por ejemplo, 1,3,6-hexanotriol, 1,3,7-heptano-
 triol, 1,4,8-octanotriol, 1,6,12-dodecanotriol, y simila-
 res; alquenotrioles, tal como 1-hexeno-1,3,6-triol, y si-
 milares; alquinotrioles, tal como 2-hexino-1,3,6-triol, y si-
 milares; alcanotetroles, tal como, por ejemplo, 1,2,5,6-
 hexanotetrol, y similares; alquenotetroles, tal como, por
 ejemplo, 3-hepteno-1,2,6,7-tetrol, y similares; alquinate-
 troles, tal como, por ejemplo, 4-octino-1,2,7,8-tetrol, y
 similares.

Tambien se puede usar como compuesto poli-
 hidroxílico cualquier resina de silicona que contenga gru-
 pos hidroxilo libres, tal como, por ejemplo:



donde R y R' son radicales alcoholo que tienen de 1 a 4
 átomos de carbono, p + q + r tiene un valor mínimo de 3,
 y (C_nH_{2n}O) es un grupo polioxietilénico oxipropilénico mix-
 to que contiene de 15 a 19 unidades de oxietileno y de 11
 a 15 unidades de oxipropileno, siendo z igual a de aproxi-
 madamente 26 a aproximadamente 34; así como condensados de
 fenol-formaldehido. También se pueden usar los productos
 de adición de óxidos de alcoholeno a amoniaco, aminas o
 hidrazinas, tal como trietanolamina, triisopropanolamina
 y similares, así como policarbonatos que tengan grupos hi-
 droxilo libres.

Se puede usar cualquier tiol alifático ade-
 cuado, incluyendo alcanotioles que contengan dos o más gru-
 pos -SH, tal como, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-pro-
 panoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3,6-he-

340826



xanotritiol, y similares; alquenotioles, tal como, por ejemplo, 2-buteno-1,4-ditioi, y similares; alquinotioles, tal como, por ejemplo, 3-hexino-1,6-ditioi, y similares.

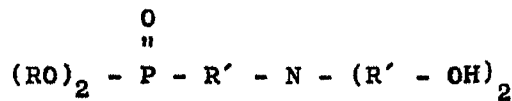
Se puede usar cualquier poliamina adecuada, incluyendo, por ejemplo, poliaminas aromáticas, tal como p-aminoanilina, 1,5-diaminonaftaleno, 2,4-diaminotoluenc, 1,3,5-bencenotriamina, 1,2,3-bencenotriamina, 1,4,5,8-naf talenotetramina, y similares; poliaminas alifáticas, tal como, por ejemplo, etileéndiamina, 1,3-propiléndiamina, 1,4 -butiléndiamina, 1,3-butiléndiamina, dietiléntriamina, trietiléntetramina, 1,3,6-hexanotriamina, 1,3,5,7-heptano tetramina, y similares; poliaminas heterocíclicas, tal como, por ejemplo, 2,6-diaminopiridina, 2,4-diamino-5-amino metilpirimidina, 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol, y similares.

Algunos compuestos útiles que tienen predominantemente grupos hidroxilo secundarios son el aceite de ricino, aceite de ricino bromado o hidrógenado, productos de reacción de aceite de ricino con alcoholes polivalentes, octadeno-9-diol-1, 12, poliéter alcoholes derivados del óxi do de propileno y un alcohol polivalente, una amina, hidra zina o amoniaco, resinas epoxídicas producidas con alcoho les o fenoles polivalentes y epiclorhidrina, en solución alcalina, y similares, y mezclas de ellos.

A menudo se usan ventajosamente compuestos que contienen fósforo, debido al efecto de retraso de llama que comunican a los plásticos resultantes. Estos com puestos contienen a menudo 1 ó 2 átomos de fósforo como nú cleo, a través de enlaces tipo fosfato o fosfito. Los com puestos fosfato se preparan ventajosamente condensando una mezcla de pentóxido de fósforo y agua con un óxido de alco



hileno. Es ventajoso usar mezclas de pentóxido de fósforo y agua que correspondan a aproximadamente 80% de pentóxido de fósforo y aproximadamente 20% de agua, pero se puede usar cualquier cantidad comprendida aproximadamente entre 65 y 90% de pentóxido de fósforo, siendo el resto agua, estando abarcado todo este intervalo. Los fosfitos se preparan ventajosamente según el método de la patente EE. UU. 3.009.929, donde se hace reaccionar fosfito de trifenilo, por ejemplo, con un poliéter glicol propilénico, preparando un producto que tiene un peso molecular de aproximadamente 500; también se exponen en la patente otros procedimientos adecuados. También se pueden usar poliéteres saturados en fósforo y que contienen átomos de nitrógeno además de los átomos de fósforo. Estos compuestos se pueden representar por la fórmula general:



donde R es un grupo fenilo o alcohilo inferior, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, y similares, y R' es un radical alcohileno que preferiblemente contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metileno, etileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, y similares; un compuesto preferido es el fosfanato de dioxietileno-N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-aminometilo.

Se pueden usar mezclas de cualesquiera de los compuestos de cualesquiera de las clases antes indicadas, y tales compuestos pueden contener también otros sustituyentes, incluyendo átomos de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo y similares; grupos nitro; radicales alcoxi, tal como, por ejemplo, metoxi, etoxi, pro-



poxi, butoxi, y similares; grupos carboalcoxi, tal como, por ejemplo, carbometoxi, carbetoxi, y similares; grupos dialcoholamino, tal como, por ejemplo, dimetilamino, di-propilamino, metiletilamino, y similares; grupos mercap-
5 to, carbonilo, tiocarbonilo, fosforilo, fosfato, y simi-
lares.

Para preparar el poliuretano se puede usar cualquier poliisocianato adecuado, tal como, por ejemplo, poliisocianatos alifáticos, aralifáticos o aromáticos, in
10 cluyendo feniléndiisocianatos, 2,4- y/o 2,6-toliléndiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4'-bis-feniléndiisocianato, 1,5-naftalenodiisocianato, hexametiléndiisocianato, decametiléndiisocianato, etiléndiisociana-
to, butiléndiisocianato, éter de dipropildiisocianato,
15 2,2-dimetilpentiléndiisocianato, 3-metoxihexametiléndiisocianato, diisocianato del éter propílico del 1,4-butilénglicol, undecametiléndiisocianato, dodecametiléndiisocianato, 1,3-dimetilbencenodiisocianato, 1,4-dimetilbencenodiisocianato, 1,2-dimetilciclohexanodiisocianato, 1,4-die-
20 tilbencenodiisocianato, 1,4-dimetilnaftalenodiisocianato, 1,5-dimetilnaftalenodiisocianato, triisocianatos del biuret, por ejemplo de 3 moles de hexametiléndiisocianato y 1 mol de agua, carbodiimidas con grupos NCO terminales li
bres, por ejemplo de poliisocianatos con catalizadores ta
25 les como óxidos de fosfina, dímeros y trímeros de cualquier poliisocianato que tenga grupos NCO libres, incluyendo los aquí mencionados, 1-metilbencil-2,4,6-triisocianato, 1,3,5-trimetilbencil-2,4,6-triisocianato, naftaleno-1,3,7-triisocianato, 3-metildifenilmetano-4,6,4'-triisocianato,
30 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2', 5,5'-tetraisocianato, tri

340826



fenilmetano-4,4',4''-trisisocianato, y similares. Además,
se pueden usar, si se desea, productos de reacción de adi-
ción de un exceso de un poliisocianato con un alcohol tal
como trimetilolpropano, glicerina, hexanotriol, un glicol,
5 o un poliéster de bajo peso molecular tal como aceite de
ricino, o el producto de reacción de un exceso de cualquier
isocianato adecuado con un acetal, según la memoria des-
criptiva de la patente alemana 1.072.385, o con cualquie-
ra de los compuestos que contienen hidrógeno activo antes
10 enumerados, así como los isocianatos mencionados en las
memorias de las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394,
así como en la patente EE.UU. 24.514, de nueva expedición.

Los plásticos de poliuretano se pueden pre-
parar por una técnica de prepolímero, en la que se hace
15 reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico, en una
primera etapa, con el polioliol, preparando un prepolímero
que tiene grupos NCO libres, y que luego se hace reaccio-
nar, en una segunda etapa, con la dispersión del mezclador
montado en serie, preparando una espuma. Como alternativa,
20 se pueden hacer reaccionar los componentes en una sola eta-
pa.

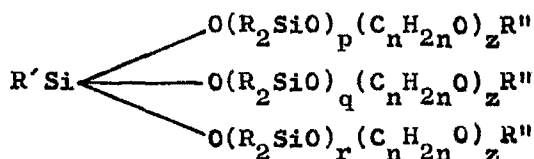
Para fabricar un plástico que tenga estruc-
tura celular se ha de usar un agente de soplado, para emi-
tir un gas que es sustancialmente atrapado en el material
25 plástico, provocando su expansión. Se puede usar agua pa-
ra soplar la espuma, en cuyo caso se ha de usar un exceso
de isocianato correspondiente a la cantidad de agua usada,
para hacerle reaccionar con el agua para producir dióxido
de carbono. Sin embargo, en vez de o además de la adición
30 de agua se pueden usar otros materiales como agentes de

340826



soplado, incluyendo hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tal como pentano, hexano, heptano, penteno, hexeno, y similares; compuestos azoicos, tal como azohexahidrobenzodinitrilo, y similares; hidrocarburos halogenados, tal como diclorodifluoroetano, diclorodifluorometano, triclorofluorometano, cloruro de vinilideno, cloruro de metileno, y similares. Se produce un producto que para una densidad óptima, tiene las mejores propiedades para soportar cargas cuando se usa tanto agua como un hidrocarburo halogenado.

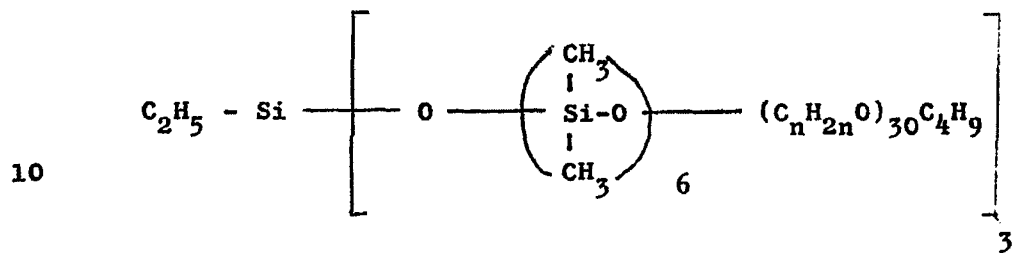
En la producción de plásticos de poliuretano celular es ventajoso a menudo incluir otros aditivos en la mezcla de reacción, además del material sólido en partículas, tales como, por ejemplo, emulsificantes y estabilizadores de espuma, y similares. Es particularmente ventajoso emplear un emulsificante tal como, por ejemplo, aceite de ricino sulfonado, y/o un estabilizador de espuma tal como aceite de silicona, incluyendo, por ejemplo, un polidimetilsiloxano o un copolímero de bloque de alcohol silano polioxialcoholeno; este último tipo de aceite de silicona está expuesto en la patente EE.UU. 2.834.748. Cuando se usan poliéteres alcoholénicos polivalentes en la preparación de plásticos de poliuretano, se prefiere emplear un aceite de silicona tal como uno de los definidos en la anterior patente, que entra en el ámbito de la fórmula:



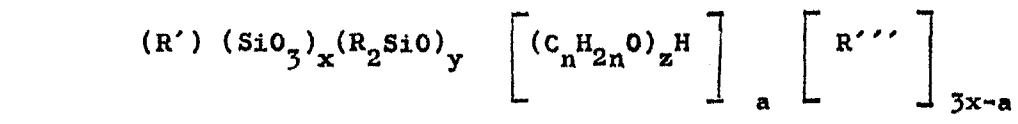
donde R, R' y R'' son radicales alcoholo que tienen de 1 a



4 átomos de carbono, p, q y r tienen, cada una, un valor de 4 a 8, y $(C_n H_{2n} O)$ es un grupo polioxietileno oxipropileno mixto que contiene de 15 a 19 unidades de oxietileno y de 11 a 12 unidades de oxipropileno, siendo z igual a 5 de aproximadamente 26 a aproximadamente 34. El compuesto más preferido es uno que tiene la fórmula:



donde $(C_n H_{2n} O)$ es un copolímero de bloque mixto de polioxietileno y oxipropileno, que contiene aproximadamente 17 unidades de oxietileno y aproximadamente 13 unidades de oxipropileno. En las patentes canadienses 668.537, 668.478 y 670.091 se exponen otros estabilizadores adecuados, que pueden tener la fórmula:



20 donde x es un entero y representa el número de átomos de silicona trifuncional unidos a un solo radical hidrocarbonado monovalente o polivalente, R'; a es un entero que tiene un valor al menos igual a 1, y representa el número de cadenas de polioxialcoholeno del copolímero de bloque; y es un entero que tiene un valor al menos igual a 3, e indica el número de unidades de siloxano difuncional; n es un entero de 2 a 4, que indica el número de átomos de carbono del grupo oxialcoholeno; y z es un entero que tiene un valor al menos igual a 5, e indica la longitud de las cadenas de oxialcoholeno. Se ha de entender que tales como

340826



posiciones de materia son mezclas de copolímeros de bloque en los que y y z tienen diferentes valores, y que cualquier método de determinación de la longitud de cadena de las cadenas de polisiloxano y cadenas de polialcoholeno solo puede dar valores que representan longitudes medias de las cadenas. En la fórmula anterior, R representa radicales hidrocarbonados monovalentes, tal como radicales alcoholo, arilo o aralcoholo, y la cadena de polioxialcoholeno termina en un átomo de hidrógeno; R''' es un radical alcoholo o un radical trihidrocarbونسيليلو que tiene la fórmula R_3Si- , donde R es un radical hidrocarbonado monovalente y que termina a una cadena de siloxano, y R' representa un radical hidrocarbonado monovalente o polivalente, siendo monovalente cuando x es 1, divalente cuando x es 2, trivalente cuando x es 3, tetravalente cuando x es 4.

Se puede usar cualquier catalizador adecuado para acelerar la reacción, incluyendo, por ejemplo, aminas terciarias tales como dimetilbencilamina, dimetilestearilamina, dietiléntriamina permetilada, N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, N,N'-endoetilénpiperazina, N-alcoholmorfolinas; aminoéteres terciarios tales como, por ejemplo, 1-alcoxi-3-dialcoholilaminopropano, aminas terciarias con grupos éster, sales de aminas terciarias, especialmente con ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido oleico, ácido benzoico y similares, dilaurato de dibutil-estaño, di-2-etilhexoato de dibutil-estaño, bis-(dimetilaminocaproato) de dibutil-estaño, octoato estannoso, oleato estannoso, naftenato de plomo, acetilacetato férrico, mezclas de ellos, y cualquier otro catalizador que promueva la reacción entre los grupos isocianato y los átomos de

340826



hidrógeno activo determinados por el método de
noff, tales como los expuestos en "Catalysis of the Iso-
cyanate-Hydroxyl Reacción" (Catálisis de la reacción en-
tre isocianato e hidroxilo), J. W. Britain y P. G. Gemein
5 hardt, Journal of Applied Polymer Science, bol. IV, nº 11,
págs. 207-211 (1960).

La invención es ilustrada más, pero no li-
mitada, por los siguientes ejemplos, en los que todas las
partes y tantos por ciento son en peso, a no ser que se
10 especifique otra cosa.

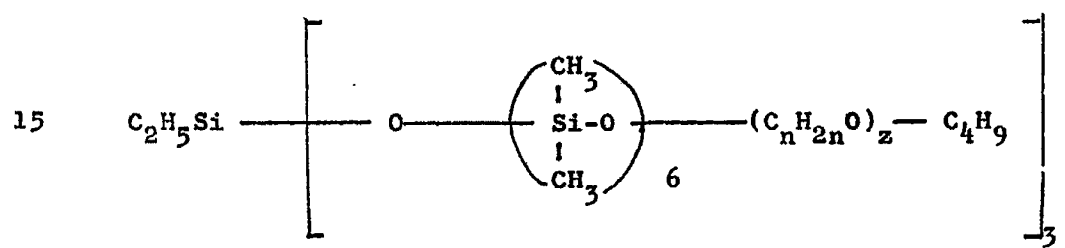
EJEMPLO 1

Haciendo referencia al dibujo, la veloci-
dad de adición de partículas de sulfato bórico, desde el
depósito 2 vibratorio, al mezclador 4 preliminar, es ajus-
15 tada, respecto a la velocidad de adición de un producto de
condensación de glicerina y óxido de propileno, que tiene
un peso molecular aproximadamente igual a 3000, desde el
depósito 6 de almacenamiento, de forma tal que en el mez-
clador preliminar se mezclan entre sí aproximadamente 45
20 partes de sulfato bórico por cada aproximadamente 30 par-
tes del triol, para dispersar las partículas de sulfato
bórico en el poliol, para formar una suspensión. La sus-
pensión pasa del mezclador a un desintegrador 8, donde se
rompe cualquier aglomerado de sulfato bórico, convirtién-
25 dolo en partículas discretas. Luego se impulsa la suspen-
sión al desaireador 11, donde fluye en forma de película
delgada por los planos inclinados, para dispersar cual-
quier burbuja de aire que quede en la suspensión. Luego
se bombea la suspensión a un mezclador montado en serie,
30 al que se añaden cantidades medidas de cloruro de metile-



no y poliéter triol propilénico adicional, por las entra-
 das 20 y 21, para producir una dispersión uniforme de apro-
 ximadamente 30 partes de sulfato bárico y aproximadamente
 4,5 partes de cloruro de metileno en aproximadamente 100
 5 partes del poliéter triol propilénico.

Luego se miden aproximadamente 100 partes
 de la dispersión resultante, que se introducen en una ca-
 beza mezcladora adecuada, tal como la expuesta en la pa-
 tente EE.UU 24.514, de nueva expedición, junto con aproxi-
 10 madamente 0,35 partes de octoato estannoso, aproximadamen-
 te 0,15 partes de trietiléndiamina, aproximadamente 1,5
 partes de un estabilizador que tiene la fórmula:



donde $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})$ representa aproximadamente 17 unidades de
 oxietileno y aproximadamente 13 unidades de oxipropileno,
 20 y z es aproximadamente igual a 30, aproximadamente 3,6 par-
 tes de agua y aproximadamente 45,7 partes de una mezcla de
 80% de 2,4-toliléndiisocianato y aproximadamente 20% de
 2,6-toliléndiisocianato. Luego se mezclan los componentes
 en el aparato. Luego se descarga del aparato la mezcla re-
 25 sultante, y la reacción química tiene lugar casi instantá-
 neamente, empezando la mezcla de reacción a formar espuma
 y expandirse. Después de haber cesado la reacción quími-
 ca, el material celular expandido se solidifica formando
 un poliuretano celular que tiene una densidad de aproxima-
 30 damente 23 kg/m³.

340826

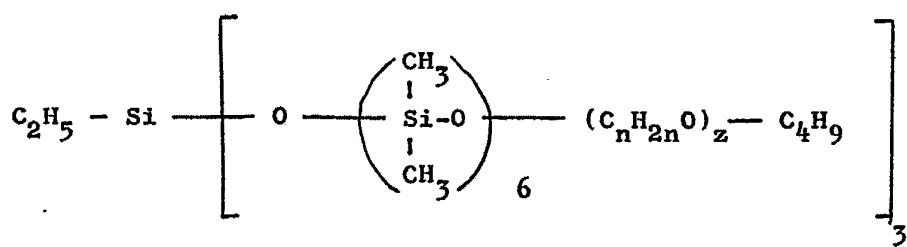


EJEMPLO 2

La velocidad de adición de partículas de sulfato bórico de un depósito vibratorio a un mezclador preliminar se ajusta, respecto a la velocidad de adición de un producto de condensación de hexanotriol-1,2,6 y óxi-
do de propileno, que tiene un peso molecular aproximada-
mente igual a 500, desde un depósito de almacenamiento, -
de forma tal que se mezclan entre sí aproximadamente 120
partes de sulfato bórico por cada aproximadamente 30 par-
tes del triol, en el mezclador preliminar, formando una
suspensión. Luego se somete la suspensión a cizalla, para
romper cualquier aglomerado, y se hace fluir en forma de
película delgada, por planos inclinados, para dispersar
cualquier burbuja de aire atrapado. Luego se bombea la
suspensión a un mezclador montado en serie, en el que se
añaden cantidades medidas de triclorofluorometano y triol
adicional, produciendo una dispersión uniforme de aproxi-
madamente 30 partes de sulfato bórico y aproximadamente 9
partes de triclorofluorometano, en aproximadamente 100 par-
tes del triol.

Luego se miden aproximadamente 100 partes de la dispersión resultante en una cabeza mezcladora adecuada, tal como la expuesta en la patente EE.UU. 24.514, de nueva expedición, junto con aproximadamente 1,0 parte de oleato estannoso, aproximadamente 2,5 partes de agua, aproximadamente 91 partes de una mezcla de aproximadamen-
te 80% de 2,4-toliléndiisocianato y aproximadamente 20% de 2,6-toliléndiisocianato, y aproximadamente 1,5 partes de un estabilizador que tiene la fórmula:

340826



5

donde $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})$ representa 17 unidades de oxietileno y aproximadamente 13 unidades de oxipropileno, y z es aproximadamente igual a 30. Luego se mezclan los componentes en el aparato. La mezcla resultante se descarga del aparato, y la reacción química tiene lugar casi instantáneamente, empezando la mezcla de reacción a formar espuma y expandirse. Después de haber cesado la reacción química, el material celular expandido solidifica, formando una espuma rígida de poliuretano celular, que tiene una densidad de aproximadamente 21 kg/m^3 .

Se ha de entender que según el procedimiento de la invención se puede preparar cualquiera y todos los tipos de materiales de espuma de poliuretano con carga, desde las más flexibles hasta las más rígidas, y que tales materiales de poliuretano celular se pueden usar en cualquiera y todas las aplicaciones para las que son adecuados los materiales de espuma, tal como, por ejemplo, en cojines, muebles, recubrimientos, tableros de instrumentos, etc. Por tanto, se puede hacer reaccionar cualquier compuesto que contenga hidrógeno activo, con cualquier poliisocianato, en una mezcla de reacción que contenga cualquier agente de soplado, catalizador, emulsificante o estabilizador deseado, o cualquier otro tipo de aditivo, y se puede añadir cualquier material sólido en partículas al compuesto que contiene hidrógeno activo, según la in-

340826



vención, tal como se ha expuesto antes, ya sea simplemente una carga, o un pigmento, o similares. Además, las cantidades de los diversos componentes, una respecto a otra, son susceptibles de amplia variación, con la excepción de la limitación crítica concerniente a la cantidad de sólido en el líquido para formar la suspensión inicial en la primera etapa del procedimiento de la invención.

Aunque la invención se ha descrito exclusivamente con referencia a los materiales de poliuretano celular, se ha de entender que la invención es igualmente aplicable a la producción de poliuretanos elastómeros no celulares, prescindiendo simplemente del agente de soplado. Por tanto, todos los ejemplos y discusión anteriores son válidos para la preparación de poliuretanos elastómeros no celulares, prescindiendo de los pasos referentes al agente de soplado.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de Mayo de 1966, bajo el número 552.612, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

540826



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

- 5 1.- Método para preparar un poliuretano que tiene partículas discretas de un sólido, que comprende espolvorear partículas sólidas en un compuesto orgánico líquido que tiene átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con un poliisocianato orgánico para formar un poliuretano, al tiempo que se agita dicho líquido, suspendiendo así las partículas del sólido en el líquido, para formar una suspensión; someter la suspensión resultante a una acción de cizalla, rompiendo así los aglomerados de sólido en ella existentes, para convertirlos en partículas discretas; hacer fluir la suspensión en forma de película delgada, con lo que escapan las burbujas de aire atrapadas; diluir la suspensión resultante con compuesto orgánico líquido adicional, que tiene átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con un poliisocianato orgánico para formar un poliuretano; y mezclar después la dispersión resultante con un poliisocianato orgánico, bajo condiciones que provoquen la formación de un poliuretano.
- 10
- 15
- 20

- 25 2.- Método según la reivindicación 1, donde dicha mezcla de la dispersión con un poliisocianato orgánico tiene lugar bajo condiciones que provoquen la formación de un poliuretano celular.

- 3.- Método según la reivindicación 2, donde se añade un agente de soplado, con la cantidad adicional de



1368

compuesto que contiene hidrógeno activo.

4.- Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, donde las partículas que se están dispersando son partículas de sulfato bórico.

5 5.- Método según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, donde la suspensión está formada por de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4 partes de las partículas por cada parte de compuesto que contiene hidrógeno reactivo.

10 6.- " METODO PARA PREPARAR UN POLIURETANO QUE TIENE PARTICULAS DISCRETAS DE UN SOLIDO "

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 MAY. 1956

P. A.

Alberto de Elzob
F. F. F.

340826

5-7-67

E. P. G.