

P.- 36.096

661.756-C

344 187

1 DIC. 1957

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados
Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE
URETANO (Clase Internacional C08g)



M. I. U. L. L.

5

En el momento actual existe una gran necesidad de materiales sintéticos flexibles útiles como respaldos para recubrimientos de suelos, tales como alfombras y lozetas de plástico, y para utilizarse como suelas de zapato, tacones para zapatos almohadillados o tapicerías cojines o amortiguadores, colchones y similares.

10

La preparación de elástomeros de poliuretano ha sido conocida desde hace muchos años. La Patente USA Nº 2.866.774, concedida el 30 de Diciembre de 1958 a Charles C. Price, describe una técnica para preparar cauchos de poliuretano haciendo reaccionar un poliéter glicol oxialcoholado, con un peso molecular de al menos 600, con un poliisocianato orgánico. Aunque el poliuretano elástico resultante es flexible, la densidad es generalmente mayor de aproximadamente 1120 g/litro, y el control de la densidad no se obtiene fácilmente durante el tratamiento. Además, los elastómeros de este tipo deben ser preparados en general por colada o moldeo de forma discontinua en lugar de sobre una base continua.

15

20

Las espumas de poliuretano satisfacen las exigencias de flexibilidad y de costo, pero no satisfacen las exigencias de densidad, elasticidad y duración que las hacen apropiadas en la utilización como respaldos para materiales de recubrimiento o cubrición de suelos, suelas de zapato y similares.

25

Un objeto principal de este invento es el de crear una nueva composición flexible de poliuretano que tiene una densidad dentro del margen de entre aproximadamente 48 y aproximadamente 960 g/litro.

30

Otro objeto de este invento es el de crear composiciones mejoradas de poliuretano que tienen una nueva

3.12.67

344187



combinación de propiedades de densidad, flexibilidad, duración y resistencia a los compuestos químicos.

Un objeto adicional de este invento es el de crear nuevas composiciones de poliuretano que tienen un núcleo densificado de espuma de poliuretano encapsulado en un exterior de espuma de poliuretano no densificada.

Un objeto adicional de este invento es el de crear un nuevo método de controlar el espesor del núcleo denso en un procedimiento para preparar composiciones de poliuretano que tienen un núcleo denso cubierto por una capa exterior de poliuretano no densificado.

Todavía otro objeto de este invento es el de crear un nuevo procedimiento para aumentar permanentemente la densidad de espumas de poliuretano.

Estos y otros objetos del invento resultarán evidentes a partir de la descripción detallada de los mismos que sigue.

Se ha descubierto ahora que los antedichos objetos se logran si se preparan composiciones de poliuretano de acuerdo con el procedimiento que incluye las siguientes operaciones:

1.- Mezclar un poliisocianato orgánico y un poliéter polioliol en la presencia de un agente espumante y un catalizador de reacción.

2.- colocar la mezcla resultante en una zona de reacción tal como un molde apropiado o cinta móvil, en que continúa o se desarrolla la reacción.

3.- dejar que la mezcla, a) reaccione para formar enlaces de uretano y burbujas de gas que aumentan el volumen de la mezcla de reacción; b) completar el aumento de

344187



de volumen, y después (c) formar un material celular parcialmente curado compuesto por un interior de gel poroso no curado y una superficie exterior porosa más completamente curada.

5 4. aplicar una fuerza de compresión al material celular parcialmente curado (a) para aplastar las células del interior de gel poroso no curado y (b) para reducir el volumen del producto de reacción hasta el grado deseado.

10 5. eliminar o retirar las fuerzas de compresión y curar completamente el material celular resultante, proporcionando de esta manera una espuma de poliuretano que tiene un núcleo de espuma de poliuretano densificado encapsulado en una capa de espuma de poliuretano de peso ligero.

15 La composición de poliuretano resultante, cuando es cortada hasta el tamaño necesario, si es necesario, es útil para cojines, colchones y similares. El control de las variables de tratamiento, tales como el aumento de la concentración del agente de expansión orgánico, da como resultado la formación de una proporción despreciable de exterior de peso ligero. Como resultado, el núcleo densificado puede ser configurado de forma continua en capas delgadas útiles como almohadillado de alfombras y similares. Si se desea, el material encapsulado puede ser transformado ulteriormente para eliminar la capa porosa exterior de peso ligero, y
20 el núcleo densificado resultante puede ser cortado en forma de capas que son útiles para almohadillados para alfombras y losetas de plásticos para suelos, y para suelas de zapatos, y similares. Además, el núcleo densificado puede ser transformado de otra manera por corte, configuración y
25 procedimiento similares para producir láminas y otras formas deseadas.
30

3.12.67

344187



El material de poliuretano resultante tiene una combinación muy deseable de propiedades de densidad, flexibilidad y de resistencia a la abrasión. Estas propiedades, junto con el corte de producción, relativamente bajo, hacen a este material especialmente apropiado para ser utilizado como respaldo en losetas de plástico para suelos almohadillado de alfombras, y suelas de zapatos, tacones de zapatos y similares.

En la preparación de las composiciones de uretano densificados de este invento se pueden emplear el denominado " método de una única etapa" o la técnica de "semi-prepolímero" (técnica de "quasi-prepolímero") se puede emplear cualquier combinación de polioles, poliisocianatos orgánicos, agentes espumante, catalizadores y otros reaccionantes capaces de formar una espuma flexible de uretano para llevar a cabo el procedimiento de este invento. Formulaciones típicas están mostradas en la antedicha patente de Price así como en la patente USA número 3.060.137 concedida el 23 de Octubre de 1962 a Paul G, Gemeinhardt.

Para ilustrar adicionalmente formulaciones apropiadas los poliéter polioles útiles para la preparación del material de poliuretano de este invento incluyen alcoholes polivalentes oxialcoholados que tienen un peso molecular dentro del margen entre aproximadamente 700 y aproximadamente 10.000, y preferiblemente entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 6.000. El índice o número de hidroxilo del poliéter poliol es generalmente menor de aproximadamente

344187



250, y está preferiblemente dentro del margen entre aproximadamente 25 y aproximadamente 175. Estos alcoholes polivalentes oxialcoholados se preparan generalmente haciendo reaccionar, en la presencia de un catalizador alcalino, un alcohol polivalente y un óxido de alcoholeno tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, epiclorhidrina y mezclas de estos óxidos de alcoholeno, por adición al azar por adición escalonada.

Alcoholes polivalentes apropiados para ser utilizados en la preparación del poliéter poliol incluyen etilenglicol, pentaeritrita, metil glucósido, propilén glicol, 2,3-butilenglicol, 1,3-butilén glicol, 1,5 pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, sorbitol, sacarosa, mezclas de los mismos y similares. Si se desea, una porción o la totalidad del alcohol polivalente puede ser reemplazada por otro compuesto que tenga al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcohol aminas, alcoholeno poliaminas, aminas cíclicas, amidas y ácidos policarboxílicos. Alcohol aminas y alcoholeno poliaminas apropiadas incluyen metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, etilendiamina, 1,6-hexanodiamina, dietileno-triamina y similares. También se puede utilizar aminas cíclicas tales como piperazina, 2-metil-piperazina y 2,5-dimetil piperazina. Las amidas constituyen otra clase de dichos compuestos con hidrógenos reactivos, tales como acetamida, succinamida, y bencenosulfonamida. Todavía otra clase adicional de dichos compuestos de hidróge-

344187



nos reactivos la constituyen los ácidos dicarboxílicos y polycarboxílicos, tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido aconítico, ácido diglicólico y similares. Se observará que el compuesto con hidrógenos reactivos puede ser también uno que contenga diferentes grupos funcionales que tengan átomos de hidrógeno reactivos, tal como ácido cítrico, ácido glicólico, etanolamina, y similares. Se pueden utilizar también poliaminas aromáticas tales como tolueno diamina.

Los poliisocianatos orgánicos utilizados en la preparación de la composición de uretano densificada de este invento incluyen diisocianato de tolueno, tales como la mezcla 4:1 o la mezcla 65:35 de los isómeros 2,4 y 2,6 diisocianato de etileno, diisocianato de propileno, isocianato de metileno-bis-4-fenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-bitolueno, diisocianato de hexametileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, isocianato de polifenileno polimetileno, mezclas de los mismos y similares. La cantidad de isocianato empleado en el procedimiento de este invento deberá ser suficiente para proporcionar al menos aproximadamente 0,7 grupos NCO por grupo hidroxilo presente en el sistema de reacción, lo que incluye el poliéster polirol así como cualquier aditivo o agente espumante empleado. Se puede emplear convenientemente un exceso de compuesto de isocianato; sin embargo, generalmente esto es indeseable debido al alto costo de los compuestos de isocianato. Por lo tanto, es preferible emplear suficiente cantidad de isocia

344187



nato para proporcionar una cantidad no mayor de aproximadamente 1,25 grupos NCO por grupo hidroxilo, y preferiblemente entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 1,15 grupos NCO por grupos hidroxilo. La proporción de grupos NCO a OH multiplicada por 100 es citada como el "índice".

Las espumas de poliuretano parcialmente curadas se preparan en la presencia de un agente espumante, catalizadores de reacción, y preferiblemente una pequeña proporción de un agente tensioactivo de silicona convencional.

El agente espumante empleado puede ser cualquiera de los conocidos como útiles para este fin, tales como agua, así como agentes espumantes orgánicos que contienen hasta aproximadamente 7 átomos de carbono, tales como los hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos, éteres de bajo peso molecular, y mezclas de los mismos. Hidrocarburos halogenados típicos incluyen: monofluorotriclorometano, diclorofluorometano, difluorodiclorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2,-trifluoroetano, diclorotetrafluoroetano, cloruro de etilo, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, pero no están limitados a ellos. Otros agentes espumante útiles incluyen alcanos, alquenos y éteres de bajo peso molecular tales como metano, etano, etileno, propano, propileno, pentano, hexano, heptano, etil éter, diisopropil éter, mezclas de los mismos y similares. La cantidad de agente espumante empleado puede variar dentro de un amplio margen. Generalmente, sin embargo, los hidrocarburos halogenados se emplean en una cantidad entre aproximadamente 1 y 50 partes en peso

344187



por 100 partes en peso del poliéter polioliol; y generalmente se emplea agua en una cantidad entre aproximadamente 1,0 y 6,0 partes en peso por 100 partes en peso del poliéter polioliol. Se ha descubierto ahora que cuando se aumenta la proporción del agente espumante distinto del agua, particularmente los agentes espumantes que contienen fluor, hay una marcada disminución del espesor de la capa exterior de baja densidad de espuma de poliuretano.

Las espumas de poliuretano parcialmente curadas se preparan en la presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de reacción. El catalizador empleado puede ser cualquiera de los catalizadores conocidos como útiles para este fin, o mezclas de los mismos, incluyendo aminas terciarias y sales metálicas, particularmente sales estannosas. Aminas terciarias típicas incluyen los siguientes: N-metil morfolina, N-hidroxietil morfolina, dietileno diamina, trietilamina y trimetilamina, pero no están limitadas a las mismas. Tales metálicas típicas incluyen, por ejemplo, las sales de antimonio, estaño y hierro, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, octoato estannoso, y similares. Se puede emplear cualquier proporción catalítica de los catalizadores. Generalmente, se emplea una mezcla de aminas y sales metálicas en calidad de catalizador. El catalizador o la mezcla catalítica, según el caso, se emplean usualmente en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 1,5, y preferiblemente entre aproximadamente 0,075 y aproximadamente 0,50% en peso del poliéter

344187



poliol.

En la preparación de los compuestos de poliuretano del presente invento se prefiere emplear cantidades secundarias de un agente tensioactivo convencional con el fin de mejorar adicionalmente la estructura celular de la espuma de poliuretano. Típicos de dichos agentes tensioactivos son los aceites y jabones de silicona. La Patente USA 2.834.748 concedida el 13 de Mayo de 1958 a Donald L. Bailey y otros, describe diversos siloxenos que son útiles para este fin: Generalmente se emplean hasta 2 partes en peso del agente tensioactivo por 100 partes del poliéter poliol.

Se pueden emplear diversos aditivos que sirven para proporcionar diferentes propiedades, por ejemplo se pueden añadir materiales de carga tales como arcilla, sulfato de calcio, o fosfato de amonio para disminuir el costo y mejorar las propiedades físicas. Se pueden añadir ingredientes tales como colorantes para teñir, y fibras de vidrio, de amianto, o fibras sintéticas para aumentar la resistencia mecánica. Además, se pueden añadir plastificantes, desodorantes y antioxidantes.

Los reaccionantes son mezclados en las proporciones antes definidas y la mezcla de reacción líquida resultante es alimentada entonces a una zona de reacción apropiada, por ejemplo vertiendola en un molde apropiado o sobre una cinta transportadora móvil, en que se desarrolla la reacción. La reacción de espumado es exotérmica, y no es necesario calor auxiliar para llevar a cabo la reacción.

344187



Después que los reaccionantes han sido mezclados durante un periodo entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 segundos, se forma una emulsión o "crema". Cuando aumenta la temperatura a partir de la reacción, se generan burbujas de gas, lo cual origina la formación de un material de gel celular no curado que aumenta gradualmente de volumen.

5

Después que se completa la generación de burbujas de gas, se detiene o paraliza la subida o el aumento de volumen del material de gel celular no curado. Se pueden controlar en este momento un cierto número de condiciones del tratamiento con el fin de disminuir o aumentar el espesor relativo del núcleo densificado de espuma de poliuretano comparado con el espesor de las capas exteriores de baja densidad. Estas condiciones del procedimiento incluyen el tiempo de aplastamiento inicial después del aumento de volumen, la duración del aplastamiento y la temperatura de aplastamiento.

10

15

El tiempo de aplastamiento inicial después del aumento de volumen, que seguidamente es citado como el " tiempo de aplastamiento", es el periodo de tiempo que transcurre entre el completamiento del aumento de volumen de la espuma no curada y la primera aplicación de presión a la espuma parcialmente curada para llevar a cabo el aplastamiento de la espuma. Si la espuma parcialmente curada es aplastada demasiado pronto después del completamiento del aumento de volumen, la masa de espuma no se habrá gelificado adecuadamente para tener una consistencia suficiente para resistir el aplastamiento, y la masa se comportará muy similarmente a la crema batida. Por otra parte, si la espuma es dejada curarse durante un periodo demasiado

20

25

30

344187



largo antes de que se aplique la presión de aplastamiento, no se formará sustancialmente el núcleo densificado, a causa de que las células retendrán su integridad bajo la presión: El tiempo de aplastamiento está generalmente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 minutos, y preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 minutos. Después que ha expirado o pasado el tiempo de aplastamiento, la pegajosidad de la superficie exterior del material de gel celular disminuye debido al curado parcial de la envolvente exterior. El interior del material celular retiene sus propiedades de gel celular no curado.

Al final del tiempo de aplastamiento, antes de que tenga lugar un curado significativo del interior, la espuma de uretano parcialmente curada resultante es comprimida por cualquier medio apropiado, tal como por ejemplo entre rodillos, placas calentadas, moldes cubiertos y similares.

Un procedimiento continuo para preparar de forma continua láminas delgadas, por ejemplo que tienen un espesor entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 50 mm (si se desea, no obstante, se pueden preparar láminas más delgadas o más gruesas) utilizando rodillos de aplastamiento, incluye el siguiente procedimiento. Los ingredientes que forman la espuma son mezclados en un cabezal mezclador apropiado y la mezcla resultante es alimentada a un transportador móvil que tiene medios de retención laterales apropiados para retener o contener los reaccionantes líquidos. Según transcurre o se desarrolla la reacción mientras se mueve a lo largo del transportador, se forman burbujas en la mezcla de reacción, lo cual efectúa un aumento de volumen

344187



y la formación de un gel poroso no curado. Después que el gel poroso no curado se ha desplazado a lo largo del transportador durante un tiempo de aplastamiento apropiado para permitir el curado de la capa exterior, la espuma curada parcialmente resultante es hecha pasar entre al menos dos rodillos de aplastamiento rotativos. La abertura entre los rodillos es menor que la altura del material celular parcialmente curado y es ajustada para formar un material que tenga un núcleo densificado con la densidad deseada. La anchura de la abertura es generalmente de aproximadamente $1/2$ y aproximadamente $1/25$, y preferiblemente se encuentra entre aproximadamente $1/3$ y aproximadamente $1/20$ del espesor de la espuma parcialmente curada antes de la compresión. Las aberturas más anchas dan como resultado núcleos de baja densidad, próxima al margen o nivel de 48 g/l, mientras que las aberturas más estrechas dan como resultado núcleos de mayor densidad próxima al nivel o margen de 640 a 960 g/l. Cuando el material celular parcialmente curado pasa a través de los rodillos, las células del interior no curado son comprimidas y se aplastan.

Tal como se ha indicado, la duración del aplastamiento y la temperatura de aplastamiento afectan al espesor del núcleo densificado, las mayores temperaturas y la mayor duración del aplastado reducen marcadamente el espesor de la capa exterior. Así, si se desea aumentar la proporción de núcleo densificado a exterior de baja densidad, se pueden emplear rodillos calentados, y se puede emplear más de un fuego de rodillos de aplastamiento con el fin de proporcionar la deseada proporción de núcleo densificado a exterior.

344187



Una porción o la totalidad de los rodillos pueden ser reemplazados por placas calentadas del tipo descrito en la patente USA número 2.096.338 concedida el 19 de Octubre de 1937 a C.J. Randall. Esta patente es incorporada aquí en su totalidad como referencia.

Después de que la espuma de poliuretano parcialmente curada ha sido sometida a la presión de los rodillos rotatorios y/o a las placas con o sin calentamiento, durante el periodo deseado de tiempo, se retira la fuerza de compresión y se completa el curado del material comprimido. Cuando la duración del aplastamiento es grande por ejemplo aproximadamente 5 minutos o más, y el espesor de la espuma de poliuretano parcialmente curado que es comprimida es relativamente pequeño, es probable que la espuma de poliuretano esté completamente curada cuando se retira la fuerza de compresión. Así, se admitirá por parte de los técnicos en la materia que el completamiento del curado se efectuará antes, simultáneamente, o subsiguientemente a la retirada de la fuerza de compresión, y que cualquiera de estas combinaciones está abarcada por la etapa del procedimiento aquí citada en la descripción y en las reivindicaciones como "retirar la fuerza de compresión y completar el curado del material comprimido".

La composición de uretano resultante, después de haber sido completamente curada, tiene un núcleo densificado de material de uretano relativamente denso rodeado por una capa exterior de espuma de uretano flexible menos densa y porosa. El espesor de la capa exterior de baja densidad puede ser hecho mínimo o eliminado virtualmente utilizando una o más de las siguientes condiciones de procedimiento:

344187

4.12.67



1.- Empleando un agente de expansión orgánico tal como un alcano halogenado en proporciones relativamente altas.

5 2.- Manteniendo al tiempo de aplastamiento entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 minutos, y preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 minutos.

10 3.- Manteniendo la duración del aplastamiento entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10,0 minutos, y preferiblemente entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 4,0 minutos.

15 4.- Manteniendo la temperatura de la espuma durante el periodo de curado en el margen entre aproximadamente 40 y aproximadamente 200°C y preferiblemente entre aproximadamente 75 y aproximadamente 150°C.

20 Si se desea preparar materiales útiles para respaldos de alfombras, suelas de zapatos, tacones de zapatos, y otras utilizaciones en las que se desea un material delgado del tipo laminar, entonces se puede emplear cualquier combinación deseada de las antedichas condiciones de procedimiento que reduzcan el espesor de la capa exterior. Sin embargo, cuando se desea preparar colchones o cojines que tengan un núcleo densificado rodeado por una capa relativamente gruesa de exterior de peso ligero, entonces se controlan las condiciones del procedimiento para permitir el aumento del espesor de la capa exterior. Los colchones, por ejemplo, tienen preferiblemente un núcleo interno densificado de aproximadamente 100 mm, y una capa exterior de peso ligero de aproximadamente 25 mm de espesor en la parte superior y en el fondo. Esta combinación proporciona

25

30

344187



5 un colchón o cojín que tiene un factor Sac satisfactorio por encima de aproximadamente 4,5 tal como se determina por ASTM 1564-64 T, El factor Sac es la proporción de deformación de carga de penetración de 65% a deformación de carga de penetración de 25%. Esta combinación hace mínimo el aplastamiento o "toque de fondo", en que hay la sensación de hundimiento a través de la espuma, y de tropiezo o choque con el suelo cuando alguien se sienta sobre la espuma.

10 Cuando se producen de forma continua láminas delgadas que tienen una capa exterior insignificante, no es necesario sustancialmente ningún arreglo, y después del curado las láminas pueden ser cortadas en cualquier longitud deseada. Similarmente, cuando las composiciones que
 15 tienen una capa exterior relativamente gruesa se utilizan para colchones, es necesario un arreglo muy pequeño de la capa exterior cuando las condiciones del procedimiento se controlan apropiadamente, y solo es necesario cortar a la longitud deseada después que la composición se ha curado
 20 completamente. Sin embargo, si se desea, la capa exterior porosa puede ser separada por corte, cizallado o similares, desde el núcleo densificado, el cual entonces puede ser cortado en forma de láminas u otra forma deseada, dependiendo de la utilización final de la espuma densificada.

25 Si se desea, el núcleo densificado de este invento puede ser preparado de forma discontinua alimentando los ingredientes formadores de espuma a la mitad hembra de un molde, permitiendo que la espuma complete el aumento de volumen, permitiendo que expire o transcurra el tiempo de curado
 30 y aplicando después la mitad macho del molde para efectuar

344187



5 el aplastamiento de la espuma de uretano parcialmente curada. Se aplica presión a la espuma por medio de la mitad macho del molde durante la duración de aplastamiento deseada, y después se retira para permitir que la espuma comprimida complete su curado si es necesario. El producto resultante es un núcleo densificado encapsulado en una capa de peso ligero relativamente gruesa. Estos núcleos moldeados son útiles para colchones, cojines y similares.

10 La densidad del material celular parcialmente curado puede ser aumentada hasta casi cualquier nivel o margen deseado por el nuevo procedimiento de este invento. Por ejemplo, la espuma inicial que, cuando está espumada tiene una densidad de aproximadamente 16 a aproximadamente 80 g/l, es densificada por el procedimiento de este invento a la forma de una composición de uretano que tiene una densidad dentro del margen entre aproximadamente 48 y aproximadamente 960 g/l. Este material contiene algunos diminutos poros pero generalmente no es tan poroso como la espuma de poliuretano convencional. Los materiales de más baja densidad tienen células más abiertas que los materiales de mayor densidad que aproximan a la impermeabilidad y a otras propiedades de un elastómero según aumenta la densidad.

20 Se pueden emplear diversas modificaciones del antedicho procedimiento sin apartarse del espíritu de este invento. Por ejemplo, la composición de uretano densificado de este invento puede ser configurada a la forma de respaldos o almohadillados para recubrimientos de suelos, tales como alfombras, estereras, losetas y similares, colocando la mezcla de reacción directamente sobre el reverso de un tramo continuo móvil de recubrimiento de suelos, y comprimiendo

30
344187



310

la composición de uretano parcialmente curada resultante para obtener una composición de uretano con la densidad deseada. La capa exterior de composición de uretano poroso de baja densidad puede ser separada por corte o cizallamiento, pero si se desea puede ser retenida como parte del respaldo del recubrimiento de suelos.

Además de los objetos antes ilustrados, las nuevas composiciones de uretano densificado de este invento pueden ser utilizadas también, de la siguiente manera:

- 10 1.- Para suelas interiores y forros de zapatos.
- 2.- Como respaldos, bien como parte integrante o como capa separada, para losetas para suelos, hechas de a: caucho; b. asfalto, c amianto vinílico; d vinilo; e linoleu; f elástomero de polietileno clorado; g otros.
- 15 3.- Respaldos y almohadillados de alfombras, bien como parte integrante o como capa separada, para alfombras o felpudos que incluyen: a lana; b nylon; c algodón; d rayón, e acrilán; f polipropileno; g otros tipos.
- 20 4.- Empaquetaduras o juntas de todos los tipos.
- 5.- Aplicaciones de almohadillados de todos los tipos, incluyendo: a) almohadillados de suelos para ser utilizados en ocupaciones que requieren una estancia de pie prolongada; b) almohadillados de mesas o construcciones de almohadillados de mesas; c) almohadillados de teclas para
25 instrumentas musicales lengüetas; d) usos de embalaje para instrumentos delicados.
- 6.- Utilizaciones para correas, particularmente cuando es importante la resistencia química.
- 7.- Tapicería y construcción de muebles.
- 30 8.- Cierres herméticos de guarnición y juntas para

344187

4.12.67



automóviles, refrigeración y otras aplicaciones.

- 9.- Medios de filtración especiales.
- 10.- Burletes.
- 11.- Aisladores de vibración, incluyendo sopor-
5 tes o montajes de motores.
- 12.- Equipos gimnásticos.
- 13.- Macillos para construcción de pianos.
- 14.- Llantas macizas de horquillas elevadoras.,
etc.
- 10 15.- Sistemas de techados, incluyendo la utili-
zación en estratificados tales como de polietileno.
- 16.- Capa inferior para materiales de revesti-
miento de pisos incluyendo losetas y hojas o bandas.
- 15 17.- Respaldos para materiales laminares para
suelos, como una parte integrante de las láminas.
- 18.- Almohadillados y forros de cajas para ins-
trumentos delicados.
- 19.- Recubrimiento de rodillos industriales.
- 20.- Cabezas de martillo hechas de materiales
20 elastómeros.
- 21.- Revestimientos interiores de cápsulas pa-
ra botellas.
- 22.- Construcción de tableros de anuncios.
- 23.- Juntas obturadoras por ejemplo para barri-
25 les, bidones y otros recipientes.
- 24.- Pisos de escaleras resistentes a la abra-
sión y elementos de recubrimiento de suelos de zonas de
mucho peso.
- 25.- Topes o defensas para muelles de carga y
30 utilizaciones similares.

344187



- 26.- Borradores para encerados.
- 27.- Escobillas para limpieza para diversas aplicaciones.
- 28.- Limpiadores de parabrisas.
- 5 29.- Felpudos de puerta.
- 30.- Láminas resistentes al deslizamiento y al desgaste por el uso para revestimientos de base de lámparas accesorios de escritorio, jarrones aparatos etc.
- 31.- Cintas sensibles a la presión:
- 10 32.- Almohadillas de platos de fonógrafo.
- 33.- Cubiertas de pedal de automóviles
- 34.- Almohadillas de retroceso para armas de fuego.
- 35.- Almohadillado de automóviles.
- 15 36.- Colchones.
- 37.- Cojines.

Los siguientes ejemplos están presentados para ilustrar el invento más completamente sin ninguna intención de estar limitado por los mismos. Todas las partes y porcentajes están en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1.- Se preparó una formulación de espuma de poliuretano flexible mezclando en un cabezal de máquina convencional de espumado, los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones:

25

344187



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Glicerina oxipropilada (peso molecular 3000)	100
	Diisocianato de tolueno (índice 110)	52,2
5	Octoato estannoso	0,35
	Trietileno diamina	0,15
	H ₂ O	4,0
	Agente tensioactivo de silicona (Low Corning DC-202)	1,8
10	Tricloromonofluorometano	8,0

La mezcla resultante fue distribuida o aplicada en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de 400 mm y una altura de 200 mm. La temperatura ambiente era de 27°C y la mezcla de reacción estaba aproximadamente a la misma temperatura al comienzo de la colada o vertido. El tiempo de formación de crema era de 11 segundos y el tiempo de subida o aumento de volumen era de 79 segundos; la espuma alcanzó una altura de 250 mm. El tiempo de gelificación era de 90 segundos, después de lo cual la caja fue colocada en un horno a una temperatura de 140°C, hasta que la espuma estuviese exenta de pegajosidad en las superficies exteriores, lo cual requirió una exposición de aproximadamente dos minutos a esta temperatura. La espuma exenta de pegajosidad fue retirada del horno, la caja fue retirada o separada de la espuma, y la espuma fue hecha pasar inmediatamente a través de rodillos aplastadores rotativos que fueron regulados a una abertura de 25 mm. El paso de la espuma a través de los rodillos aplastadores desplomó o aplastó la espuma y cerró las células no curadas en el interior. Las superficies exteriores de la espuma descargada

344187



del rodillo aplastador fueron retiradas por corte con una sierra horizontal. El nucleo densificado que permaneci6 era un material elastom6rico no poroso que tenia una densidad de 384 g/l.

5 Con fines de comparaci6n, se repiti6 el procedimiento con la excepci6n de que la espuma no fue calentada hasta 140°C hasta quedar exenta de pegajosidad, y no fue aplastada entre los rodillos aplastadores. Las espumas
10 resultantes tenian una densidad de aproximadamente 20/g/l.

Ejemplo 2 a 4.- Una m6quina para para espumar de cuatro corrientes, de baja presi6n, convencional, capaz de colar o verter formulaciones de espuma fue cargada o provista con un poli6ter poliol (una mezcla de 15 partes
15 de glicol oxipropilado, de peso molecular 2000, por 85 partes de glicerina oxialcoholada obtenida oxipropilando glicerina hasta un peso molecular de 3700, seguido por terminaci6n con 5 moles de 6xido de etileno), diisocianato de tolueno, agua, catalizadores, agente tensioactivo e hidrocarburo clorado. La velocidad de alimentaci6n fue ajustada para proporcionar una formulaci6n de espuma con los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
25	Mezcla de poli6ter poliol	100
	Trietileno diamina	0,45
	Agente tensioactivo de silicona	2,45
	Tricloromonofluorometano	10
	Octoato estannoso	0,20
30	Agua	4,5

344187



Diisocianato de tolueno	52,5
Índice	105

5 + Este agente tensioactivo de silicona es un copolímero en bloque de un dimetilpolisiloxano y un poli (óxido de alcoholeno). El poli (óxido de alcoholeno) es un copolímero lineal al azar que consiste en 50% en peso de óxido de etileno y 50% en peso de óxido de propileno, terminado con un grupo butoxi. El polixiloxano ramificado y cada uno de los bloques de poliéter tienen un peso molecular de 1500 a 1800.

10 Esta formulación de espuma fue utilizada para preparar tres porciones de espuma, identificadas respectivamente en lo que sigue como ejemplos 2, 3, y 4, de acuerdo con el siguiente procedimiento. La mezcla de reacción fue aplicada o distribuida desde la máquina de espumado en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de 400 mm y una altura de 200 mm. Después que se formaron buenas burbujas en la espuma, indicando el final de la subida o aumento de volumen, la caja fue cortada y la espuma fue retirada y cubierta con papel de embalaje en la parte superior y en el fondo. Después de aproximadamente 90 segundos de curado ulterior bajo estas condiciones, la muestra de espuma fue hecha pasar a través de rodillos aplastadores rotativos ajustados con diversas aberturas tal como se indica en la tabla siguiente.

344187

4.12.67

<u>Ejemplo</u>	<u>Altura de la espuma antes del aplastamiento</u>	<u>Abertura de los rodillos</u>	<u>Altura de la espuma después del aplastamiento</u>	<u>Espesor del Núcleo</u>	<u>Densidad del núcleo (g/l)</u>
2	238 mm	75 mm	94 mm	69 mm	44,8
3	225 mm	50 mm	63 mm	38 mm	75,2
4	225 mm	25 mm	38 mm	13 mm	174,4

Estos ejemplos muestran que el hecho de disminuir el tamaño de la abertura entre los rodillos aumenta marcadamente la densidad.

344187





Ejemplo 5.- Se preparó una formulación de espuma de poliuretano flexible mezclando en un cabezal de máquina de espumado convencional los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Glicerina oxipropilada (peso molecular 3000)	100
10	Agente tensioactivo de silicona de los Ejemplos 2 a 4	1,5
	Octoato estannoso	0,20
	Agua	4,0
	Trietileno diamina	0,30
	Diisocianato de tolueno (índice 110)	52,1

15 La mezcla resultante fue aplicada o distribuida en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de 400 mm y una altura de 225 mm. El tiempo de formación de crema era de 10 segundos y el tiempo de subida o aumento de volumen era de 82 segundos. Inmediatamente después de
20 que la superficie exterior de la espuma resultó exenta de pegajosidad, la caja de espuma fue aplastada haciéndola pasar a través de rodillos aplastadores regulados con una abertura de 13 mm. La espuma aplastada descargada de los rodillos fue dejada curarse y la superficie exterior fue
25 eliminada por corte. Una lámina que tenía un espesor de 6 mm fué cortada a partir del núcleo restante. Este material tenía una densidad de aproximadamente 528 g/l. La lámina fue cortada por la mitad dejando dos piezas de composición de uretano densificado, cada una de las cuales tenía una
30 anchura de 200 mm, una longitud de 400 mm y un espesor de

344187



6 mm. Cada pieza fue configurada para formar una suela completa cada uno de los zapatos de un par del tamaño 11 1/2, siendo unida la suela al zapato adhesivo. Una pieza adicional cortada a partir de cada pieza para formar un tacón para cada uno de los zapatos que fue unido a la suela con un adhesivo. Los zapatos fueron usados extensamente, mientras se trabajaba en una zona que tenía un suelo de hormigón, y después de un periodo de utilización superior a un mes, los únicos signos evidentes de desgaste de las suelas y los tacones se encontraban en una pequeña zona de la porción de puntera y una pequeña zona en la parte trasera del tacón. La composición de uretano densificada de este ejemplo, demostró excelentes propiedades de abrasión y de duración cuando se utilizó en tacones y suelas para zapatos.

Ejemplo 6 a 8.- Se repitió el procedimiento de los ejemplos 2 a 4 empleando los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
20	Glicerina oxipropilada (peso molecular 3000)	100
	Tricloromonofluorometano	20
	Agente tensioactivo de silicona de los ejemplos 2 a 4	2,0
	Octoato estannoso	0,225
25	Agua	4,0
	Trietileno diamina	0,30
	Diisocianato de tolueno (Indice 101)	46,1

Esta formulación de espuma fue utilizada para preparar tres porciones de espuma que están identificadas como Ejemplos 6, 7 y 8, respectivamente. Cada porción,

344187



11 DIC

después que se hubo completado la subida o el aumento de volumen, fue dejada reposar para ulterior curado a la temperatura ambiente durante un periodo de 120, 75 y 45 segundos, respectivamente, antes del aplastamiento. El efecto del retardo de aplastamiento después de completarse el aumento de volumen o subida está ilustrado en la siguiente tabla

10

344187

4.12.67

Ejemplo	Altura de la espuma antes del aplastamiento	Segundos a partir del final del aumento de volumen hasta el aplastamiento	Altura de los rodillos	Altura de la espuma después del aplastamiento	Espesor del núcleo	Densidad del núcleo (g/l)
6	213 mm	120	25 mm	50 mm	16 mm	147,2
7	225 mm	75	25 mm	44 mm	16 mm	160
8	225 mm	45	25 mm	25 mm	8 mm	145,6

Estos datos muestran que, para esta formulación, se obtiene la máxima densidad y el máximo espesor de núcleo cuando el tiempo de durado pbsterior era de 75 segundos antes del aplastamiento,

344187





Ejemplo 9 a 12.- Se preparó una mezcla de reacción de formación de espuma de poliuretano a partir de los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Glicerina oxipropilada (peso molecular 3000)	100.
	Diisocianato de tolueno (índice 105)	49,8
	Octoato estannoso	0,25
10	Trietileno diamina	0,10
	Agua	4,0
	Agente tensioactivo de silicona (Dow Corning DC-190)	1,5

15 Esta formulación de espuma fue utilizada para preparar cuatro formulaciones de espuma, identificadas respectivamente como ejemplos 9, 10, 11 y 12. En el ejemplo 9 se utilizó la formulación antes identificada para preparar la espuma. En los ejemplos 10, 11 y 12, se añadieron respectivamente 5 partes, 10 partes y 15 partes, de tricloromonofluorometano a la formulación antes identificada, antes de formar la espuma. Las formulaciones de los ejemplos 20 9 a 13 fueron colocadas o vertidas entonces en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de aproximadamente 300 mm y una altura de aproximadamente 150 mm. Después que se completó el aumento de volumen o subida se dejó 25 transcurrir un tiempo de aplastamiento de 90 segundos, y después la espuma fue aplastada entre placas en una prensa manual regulada a una abertura de aproximadamente 38 mm. La duración del aplastamiento fue de aproximadamente 30 45 segundos. Las espumas resultantes fueron analizadas

344187



entonces en cuanto al espesor del nucleo densificado y de la capa exterior, la densidad y la resistencia mecánica. Los resultados están indicados seguidamente en la tabla:

344187

4.12.67

4.12.67

<u>Ejemplo</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
	0	5	10	15

Partes de tricloromono-
fluorometano

Capas no densificadas, mm			8	
Parte superior	5	8		6
Fondo	5	0		0
Total	10	8		6
Espesor del núcleo, mm	35	36	35	35
Altura del la muestra total, mm	44	44	42	41
Densidad, g/l	86,56	88,64	90,72	92,64
Factor Sac	5,66	5,79	5,93	5,84
Resistencia a la tracción kg/cm ² ASTM	4,088	3,724	3,927	4,487

344187

Estos ejemplos muestran que cuando se aumentó la concentración de metano halogenado, disminuyó el espesor total de las capas exteriores.





Ejemplos 13 a 18.-- Siete espumas fueron coladas con una idéntica formulación y bajo condiciones idénticas al ejemplo 9, excepto que se variaron el tiempo de aplastamiento o intervalo entre el final del aumento de volumen y la etapa de aplastamiento. La duración de aplastamiento para estas muestras, es decir, el periodo de tiempo durante el que se aplicó la presión fué de 5 segundos. Los intervalos y sus efectos sobre los espesores de las capas no densificadas fueron los siguientes:

10

Espesor (mm) después del aplastamiento

Ejemplo	Intervalo (segundos)	Altura total	Núcleo denso	Capa superior	Capa inferior	Total no densificado
13	30	100	29	6	0	6
14	60	100	27	11	8	19
15	90	100	25	13	13	26
16	120	100	22	13	19	42
17	300	100	13	30	41	71
18	600	100	0	--	--	94

15

20

Los ejemplos muestran que cuando el tiempo de aplastamiento es mayor de 5 minutos no hay virtualmente núcleo densificado como en el Ejemplo 18, en el que se obtuvo un valor nulo para un tiempo de aplastamiento de 10 minutos.

25

Ejemplos 19 a 20.-- Dos formulaciones de espuma cada una de ellas similar al Ejemplo 9, fueron utilizadas para formar una espuma en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de aproximadamente 450 mm y una altura de aproximadamente 300 mm. Cada espuma original tenía una altura de aproximadamente 300 mm después de aproximadamente

30

4.12.67

344187



90 segundos a partir del final del aumento de volumen o subida y las espumas fueron hechas pasar a través de rodillos de aplastamiento que tenían una abertura de aproximadamente 75 mm y 92 mm respectivamente. Las espumas densificadas resultantes están identificadas seguidamente como Ejemplos 19 y 20 respectivamente.

	<u>DAFO</u>	<u>EJEMPLO 19</u>	<u>EJEMPLO 20</u>
10	Abertura del rodillo:	75	92
	Altura en estado aplastado	97	125
	Espesor del núcleo:	75	100
	Densidad (capas exteriores/núcleo):	24: 78,4 g/l	24 : 51,2 g/l
15	Deformación de carga de penetración de 25%:	28,8 kg	20,7 kg
	Factor Sac:	6,0	5,0

Las espumas resultantes, a causa del factor Sac deseable obtenido eran apropiadas para ser utilizadas como colchones y cojines.

Diversas modificaciones del invento, algunas de las cuales se han indicado anteriormente, pueden efectuarse sin apartarse del espíritu del invento. Lo que se desea que sea protegido por la patente es:

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 18 de Agosto de 1966 bajo el nº 573.189 y el 4 de Agosto de 1967 nº 661.756 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344187



N O T A

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

10 1.- Un procedimiento para preparar una composición de uretano que comprende: (1) mezclar un poliisocianato orgánico y un poliéter polioliol en la presencia de un agente espumante y un catalizador de reacción, (2) colocar la mezcla resultante en una zona de reacción en la que se desarrolla la reacción (3) dejar que la mezcla reaccione para formar enlaces de uretano y burbujas de gas que aumentan el
15 volumen de la mezcla de reacción para, completar el aumento de volumen, y después formar un material celular parcialmente curado compuesto por un interior de gel poroso no curado y una superficie exterior porosa curada más completamente, (4) aplicar una fuerza de compresión al material celular parcialmente curado para aplastar las células del interior de gel poroso no curado y reducir el volumen del producto de reacción, y (5) retirar la fuerza de compresión y curar completamente el producto de reacción, con lo que se
20 obtiene una composición de poliuretano que tiene un núcleo de espuma de poliuretano densificado, encapsulada en una capa exterior de espuma de poliuretano de peso ligero.

25 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que dicho agente espumante es un agente espumante orgánico en una proporción entre aproximadamente 1 y aproximadamente
30 50 partes en peso por 100 partes de dicho poliéter polioliol.

4.12.67



3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en que dicho agente espumante orgánico contiene hasta aproximadamente 7 átomos de carbono y está seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos, éteres de bajo peso molecular, y mezclas de los mismos.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en que el volumen del material celular parcialmente curado es reducido hasta entre aproximadamente 1/2 y aproximadamente 1/25 de su volumen original cuando se aplica dicha fuerza de compresión.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en que dicha capa exterior de espuma de poliuretano de peso ligero es separada de dicho núcleo de espuma de poliuretano densificada.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que el periodo de tiempo entre el completamiento del aumento de volumen y la aplicación de la fuerza de compresión es de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 minutos.

7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en que dicho poliisocianato orgánico es diisocianato de tolueno, dicho poliéter polioliol es un alcohol polivalente oxialcoholado que tiene un peso molecular dentro del margen entre aproximadamente 700 y aproximadamente 10.000, dicho agente espumante es una mezcla de agua y un hidrocarburo halogenado, y dicho catalizador de reacción es una mezcla de una amina y una sal estannosa.

8.- El procedimiento de la reivindicación 5, en que dicho poliisocianato orgánico es diisocianato de



tolueno, dicho poliéter poliol es una glicerina oxipropilada que tiene un peso molecular dentro del margen entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 6000.

5 9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en que dicha capa exterior de espuma de poliuretano de peso ligero es separada de dicho núcleo de espuma de poliuretano densificada.

10 10.- El procedimiento continuo para preparar una espuma de poliuretano densificada, que comprende: (a) preparar una mezcla líquida de reacción de formación de espuma de uretano; (b) alimentar continuamente dicho líquido a una zona de reacción móvil, en la que tiene lugar una formación gradual de enlaces de uretano y burbujas de gas, que aumentan el volumen de dicho líquido, (c) dejar que la mezcla de reacción de espuma de uretano resultante complete el aumento del volumen y forme un material celular parcialmente curado compuesto por un interior de gel poroso no curado, encapsulado en una superficie exterior porosa curada más completamente; (d) transportar dicho material celular
15 parcialmente curado a través de una fuerza de compresión con lo que las células del interior de gel poroso no curado son comprimidas, y el volumen de dicho material es reducido, (e) retirar dicho material de dicha fuerza de compresión y curar completamente el material densificado celular resultante.
20

25 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en que dicha mezcla líquida de reacción de formación de espuma de uretano contiene un poliéter poliol y un agente espumante orgánico, estando dicho agente espumante orgánico en una proporción entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 :
30

344187

11 DIC



partes en peso por 100 partes de dicho poliéter poliol.

12.- El procedimiento de la reivindicación 11, en que dicho agente espumante orgánico contiene hasta aproximadamente 7 átomos de carbono y está seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos halogenados, alcanos alquenos, éteres de bajo peso molecular y mezclas de los mismos.

13.- El procedimiento de la reivindicación 12, en que el volumen de dichos materiales celulares parcialmente curados es reducido hasta entre aproximadamente 1/2 y 1/25 de su volumen original cuando se aplica dicha fuerza de compresión.

14.- El procedimiento de la reivindicación 13, en que el periodo de tiempo entre el completamiento del aumento de volumen y la aplicación de la fuerza de compresión se encuentra entre aproximadamente 0,5 y 5 minutos.

15.- El procedimiento de la reivindicación 14, en que dicha mezcla líquida de reacción de formación de espuma de uretano es una mezcla de diisocianato de tolueno y alcohol polivalente oxialcoholado que tiene un peso molecular dentro del margen entre aproximadamente 700 y aproximadamente 10.000, un agente espumante compuesto de una mezcla de agua y un hidrocarburo halogenado, y un catalizador de reacción compuesto por una mezcla de una amina y una sal estannosa.

16.- El procedimiento de la reivindicación 15, en que dicho alcohol polivalente oxialcoholado es glicerina oxipropilada que tiene un peso molecular dentro del margen entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 6000.

17.- Un procedimiento para preparar una compo -

344187



sición de uretano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

31 JUL 1968

344187

29.7.68 mlc.

- 38 -

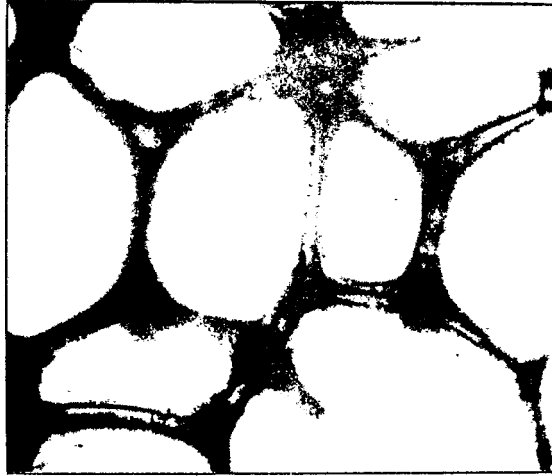
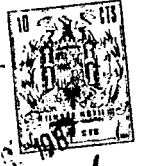


FIG. 1

34107

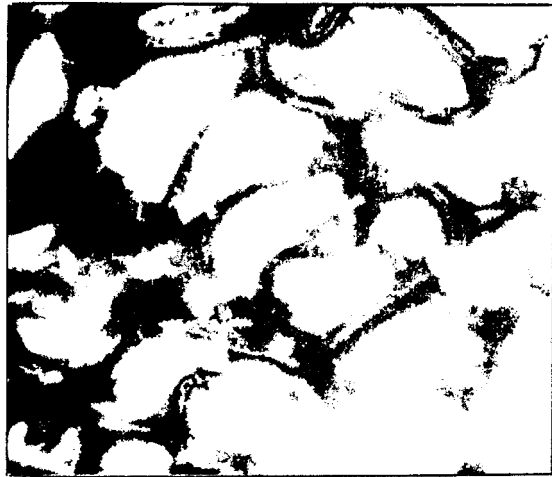


FIG. 2

U.S. PATENT OFFICE
WASHINGTON, D.C.