

347738

28 NC



MEMORIA DESCRIPTIVA

por

una Patente de Invención,
por veinte años en España,

a favor de

The Upjohn Company
(sociedad EE.UU.)

residente en

Kalamazoo, Michigan (USA)
301 Henrietta Street

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO DE
POLIURETANO CELULAR DE DENSIDAD ELEVADA".

INVENTORES: Lawrence Walter Abercrombie, Nabil Najib Saaty y
Adnan Abdul Rida Sayigh, todos de nacionalidad
norteamericana.

PRIORIDAD: Solicitud Patente USA No. 604.625 del día 27 de
Diciembre de 1966.



EXTRACTO DE LA ESPECIFICACION

5 Los elastómeros de poliuretano celular de densidad elevada (ilustrativamente de 10 a 50 libras por pie cúbico) preparados a partir de metilen-bis(fenilisocianato) o una forma modificada del mismo, incluyendo mezclas de polimetilen-polifenil isocianatos que contienen metilen-bis(fenilisocianato) y un poliéster diol o poliéter poliol (funcionalidad 2 a 4) y, opcionalmente una substancia para curado bajo procedimientos de espuma de densidad elevada convencional. Las nuevas composiciones pueden usarse para una variedad de propósitos incluyendo sus aplicaciones a suelas de zapatos, arandelas de empaque, amortiguadores de golpe y sonido y semejantes.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a nuevos elastómeros de poliuretano celular y a procesos para su preparación y se relaciona más particularmente con nuevos elastómeros de poliuretano celular de densidad elevada que se derivan de metilen-bis(fenilisocianato) y formas modificadas del mismo, incluyendo mezclas de polimetilen-polifenil isocianatos conteniendo metilen-bis(fenilisocianato) y con métodos para la preparación de dichos elastómeros celulares

DESCRIPCION DETALLADA

25 Las nuevas composiciones de la invención incluyen elastómeros de poliuretano celular de densidad elevada que están compuestos por el producto de la reacción, bajo condiciones productoras de espuma de:



- 5 a. un poliisocianato seleccionado de la clase constituída de (i) metilen-bis(fenilisocianato) y (ii) mezclas de polimetilen-polifenil isocianatos que contienen de aproximadamente 35 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso de metilen-bis(fenilisocianato);
- 10 b. un poliol seleccionado del grupo constituido de poliéster dioles que tienen un peso equivalente de aproximadamente 75 a aproximadamente 1700 y poliéter polioles que tienen un peso equivalente de aproximadamente 300 a aproximadamente 1600 y una funcionalidad promedio de alrededor de 2.0 a alrededor de 4.0 y mezclas de los mismos; y
- 15 c. un agente de expansión seleccionado del grupo constituido de agua, hidrocarburos halogenados alifáticos que tienen un punto de ebullición no mayor de 110°C y mezclas de los mismos;

20 en donde la relación de grupos isocianatos a átomos de hidrógeno activo en dichos componentes de reacción, incluyendo el agua cuando el último se emplea como agente de expansión, se haya en los límites de alrededor de 0.95:1.0 a alrededor de 1.2:1.0.

25 Las nuevas composiciones de la invención se caracterizan por la elevada resistencia a la flexión, elevada resistencia a la deformación permanente, elevada resistencia a la abrasión, baja capacidad de absorción de agua, elevada resistencia a la rotura y buena --



resistencia al calor. Además, mediante el uso de combinaciones diferentes de los componentes de la mezcla de reacción dentro de los límites expuestos anteriormente o mediante el empleo de una substancia para curado como se discutirá más adelante, es posible variar las propiedades físicas, particularmente la dureza, de los productos resultantes en una manera elevadamente útil. De este modo es posible obtener productos que tienen grados variables de dureza y propiedades físicas semejantes adaptadas para una amplia variedad de usos diferentes. La manera en que puede obtenerse esta variación se discutirá en detalle más adelante. Las nuevas composiciones de la invención pueden usarse dependiendo de la dureza particular y de otras propiedades obtenidas mediante variaciones apropiadas de combinaciones de los componentes de reacción en la fabricación de productos tales como suelas de zapatos y tacos, empaquetaduras ajustables, burletes para puertas, almohadilla para muelles de hoja (aisladores de resorte), protectores de para golpes, insertos para llanta y usos automotrices semejantes, moldes flexibles, almohadillas de vibración, forros y aisladores para vestimenta y semejantes.

El término "densidad elevada" como se usa en esta especificación para calificar los elastómeros celulares de la invención significa una densidad en exceso de aproximadamente 10 libras por pie cúbico y hasta alrededor de 50 libras por pie cúbico y aún superior. Elastómeros celulares preferidos preparados de acuerdo con esta invención tienen una densidad de alrededor de 20 a alrededor de 32 libras por pie cúbico.



5 El componente poliisocianato de los elastómeros celulares de densidad elevada de la invención se selecciona de la clase compuesta por (i) metilen-bis(fenilisocianato) y (ii) mezclas de poli-metilen-polifenil isocianatos que contienen de alrededor de 35 por ciento en peso a alrededor de 85 por ciento en peso de metilen-bis-

(fenilisocianato).

10 El componente poliisocianato (i) incluye el isómero 4,4'-puro, es decir, 4,4'-metilen-bis(fenilisocianato) como también mezclas de los últimos isómeros con el correspondiente isómero 2,4'-, cuyas mezclas se encuentran disponibles comercialmente y generalmente contienen hasta alrededor del 10% del isómero 2,4'-siendo el resto de la mezcla el isómero 4,4'. Dicho componente poliisocianato (i) también incluye el metilen-bis(fenilisocianato), ya sea el isómero 4,4'-o mezclas del isómero 4,4' y el isómero 2,4', que ha sido tratado para convertir una proporción menor generalmente menos del 15%

15 en peso del material de partida a una variación de dicho material de partida. Por ejemplo, el componente poliisocianato (i) puede ser el metilen-bis(fenilisocianato) que ha sido convertido en un -- líquido estable a temperaturas de alrededor de 15°C y mayores [el metilen-bis(fenilisocianato) es normalmente un sólido a la temperatura ambiente y tiene un punto de fusión en el orden de 35 a 42°C] por

20 calentamiento de alrededor de 160°C a alrededor de 250°C en presencia de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 3% de un fosfato de trialquilo tal como fosfato de trietilo. Dicho proceso de calentamiento puede llevarse a cabo de una sola vez o en forma continua y

25

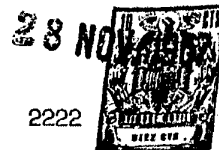


5 el período durante el cual se lleva a cabo el calentamiento varía de acuerdo con la temperatura de reacción empleada. Las condiciones de tiempo de calentamiento y la temperatura de reacción requerida para convertir cualquier lote particular de metilen-bis(fenilisocianato) a un producto líquido estable, pueden determinarse -- rápidamente mediante un procedimiento experimental. Generalmente hablando, dichos tratamientos se llevan a cabo bajo condiciones tales que el equivalente isocianato cambia de un valor inicial de -- 125 correspondiente al metilen-bis(fenilisocianato) originalmente
10 presente como material de partida a un valor en una zona de 130 a 150. Los procesos empleados en la preparación de los materiales anteriores son ventajosamente aquellos descritos en la Patente - Belga 678,773.

15 Ilustrativo de otros metilen-bis(fenilisocianatos) modificados que son abarcados por el componente poliisocianato (i) anterior son los productos obtenidos por el tratamiento del metilen-bis(fenilisocianato) [ya sea el isómero 4,4'-puró o mezclas del último con el isómero 2,4'] con una proporción menor de una carbodiimida tal como difenilcarbodiimida de acuerdo, por ejemplo, con el procedimien
20 to descrito en la Patente Británica 918,454. De acuerdo con dicho proceso una proporción menor de metilen-bis(fenilisocianato) se convierte en el correspondiente isocianato - carbodiimida y entonces se obtiene una mezcla de una proporción principal de material de partida sin cambiar y una proporción menor de dicho isocianato substituído con carbodiimida.
25



El componente poliisocianato (ii) que puede ser empleado en las composiciones nuevas de la invención, incluye mezclas de polimetilen-polifenil isocianatos obtenidos por fosgenación de las mezclas correspondientes del metileno enlazado con polifenil poli-
5 aminas correspondientes. El último por su parte, se obtiene por interacción de formaldehído, ácido clorhídrico y aminas primarias aromáticas, por ejemplo, anilina, o-cloroanilina, o-toluidina y semejantes usando procedimientos bien conocidos en el arte; ver, por ejemplo, Patentes de E.U.A. 2,683,730, 2,950,263 y 3,012,008; la
10 Patente Canadiense 700,026; y la Especificación Alemana 1,131,877. Dichos polimetilen-polifenil isocianatos, generalmente contienen de alrededor de 35 a alrededor de 85 por ciento en peso de polimetilen-polifenil isocianatos siendo el resto de dicha mezcla polimetilen-polifenil isocianatos de funcionalidad mayor de 2.0. El promedio
15 total de la funcionalidad de cualquier mezcla particular está, por supuesto, directamente relacionada a las proporciones de los varios polimetilen-polifenil isocianatos en la mezcla. Las últimas proporciones corresponden prácticamente a las proporciones de metileno enlazado a polifenilaminas en la mezcla intermedia de poliaminas que
20 se fosgena para obtener el isocianato. La proporción deseada de metileno enlazado a polifenilaminas en dicha mezcla se controla generalmente variando la relación de anilina, u otras aminas aromáticas, al formaldehído en la condensación inicial. Por ejemplo, usando una
25 relación de aproximadamente 4 moles de anilina a 1.0 mol de formaldehído se obtiene una mezcla de poliaminas que contienen aproximadamen-



5 te 85% en peso de metilendianilinas. Usando una relación de aproximadamente 4 moles de anilina a alrededor de 2.6 moles de formaldehído se obtiene una mezcla de poliaminas que contienen aproximadamente 35% en peso de metilendianilinas. Mezclas de poliaminas que contienen proporciones de metilendianilina intermedia entre esos límites pueden obtenerse por el ajuste apropiado de la relación de anilina formaldehído.

10 La funcionalidad promedio de los poliisocianatos preparados a partir de los tipos anteriores de poliamina varían de una baja de alrededor de 2.2 para poliisocianatos derivados de poliaminas que contienen aproximadamente 85% en peso de metilendianilinas, hasta un valor de 2.7 para poliisocianatos derivados de poliaminas que contienen aproximadamente 50% en peso de metilendianilinas, a una alta de alrededor de 3.0 para poliisocianatos derivados de poliaminas que contienen alrededor de 35% en peso de metilendianilinas.

15 Como se expuso anteriormente, el componente polirol empleado en la preparación de composiciones de la invención, puede ser un poliésterdiol que tiene un peso equivalente de alrededor de 75 a alrededor de 1700 o un poliéter polirol que tiene un peso equivalente de alrededor de 300 a alrededor de 1600 con una funcionalidad promedio de aproximadamente 2.0 a aproximadamente 4.0, o una mezcla de poliéster y poliéter comprendidos en las definiciones anteriores.

20 Ilustrativo de poliéster diol, polioles que tienen un peso equivalente en los límites anteriores son aquellos preparados



haciendo reaccionar un exceso de un diol, preferiblemente un diol alifático de unos 2 a unos 10 átomos de carbono en la cadena alifática del mismo, con un ácido dicarboxílico que es preferiblemente saturado y no tiene grupos funcionales que contengan átomos de hidrógeno activo distintos que el del grupo ácido carboxílico.

5 Ilustrativo de ácidos carboxílicos que pueden emplearse para preparar dichos poliéster dioles son ácidos oxálico, malónico, succínico, fumárico, adípico, pimélico y sebácico. En lugar de ácidos libres, se pueden usar los anhídridos correspondientes en la preparación práctica de poliésterdioles. Ilustrativos de dioles que pueden usarse en la preparación de los poliésterdioles son etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y semejantes, como también mezclas de dos o más de dichos

10 dioles. Los poliéster dioles que se emplean en el proceso de la invención también incluyen aquellos obtenidos por polimerización de ϵ -caprolactona en presencia de un diol tal como aquellos expuestos anteriormente, de acuerdo con los procedimientos bien conocidos en el arte (ver, por ejemplo, Patente de E.U.A. 2,914,556) para obtener

20 los correspondientes policaprolactomas dioles. Si se desea, los poliéster dioles usados en la preparación de las composiciones de la invención pueden contener una cantidad menor de hasta un 30 por ciento en peso, de un poliéster poliol que tiene una funcionalidad mayor de 2.0. Ilustrativos de tales poliéster polioles de funcionalidad elevada son aquellos preparados a partir de cualquiera --

25



de los ácidos dicarboxílicos o anhídridos correspondientes ejemplificados anteriormente y un alcohol polihídrico tal como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol y semejantes.

Los poliéter polioles empleados en la preparación de las composiciones de la invención pueden ser cualquiera de aquellos que tienen un peso equivalente y funcionalidad comprendidos en los límites expuestos anteriormente. Ilustrativos de tales poliéter polioles son los aductos de (i) óxido de alquileo tales como óxido de étilen, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y semejantes, o mezclas de dos o más de tales óxidos y (ii) alcoholes polihídricos que contienen de 2 a 4 grupos hidroxilos tales como propilenglicol, etilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol y semejantes. Tales poliéter polioles y los métodos para su preparación son bien conocidos en el arte. Si se desea, puede emplearse una mezcla de dos o más de tales poliéter polioles como el componente poliéter polioliol de las composiciones de la invención. Los poliéter polioles preferidos para su uso en las composiciones de la invención son aquellos en que la mayor parte de los grupos hidroxilos, es decir, en exceso de 75 por ciento, son primarios.

Cuando se emplea una mezcla de poliéster diol y poliéter polioliol en la preparación de las composiciones de la invención, dicha mezcla puede contener cualquier proporción de poliéster diol a poliéter polioliol comprendida en los límites de alrededor de 10 por ciento a 90 por ciento del primero, a 90 por ciento a 10 por ciento



del último. Tales mezclas de poliéster diol y poliéter poliol pueden usarse en la preparación de composiciones de la invención pero es preferible usar un componente poliol que consista, ya sea de uno o más poliéster dioles libres de poliéter poliol, o de uno o más -
5 poliéter polioles libres de poliéster dioles.

Los hidrocarburos halogenados alifáticos que se emplean como agentes de expansión en las composiciones de la invención son aquellos que tienen un punto de ebullición inferior a unos 110°C y preferiblemente inferior a unos 50°C y que son comunmente empleados
10 en la materia como agentes de expansión. Ejemplos de tales agentes de expansión son tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, clorotrifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoro-2,2-dicloroetano y 1,1,1-trifluoro-2-cloro-2-fluorobutano o mezclas de dos o más de tales compuestos. Aunque se pueden usar uno o más
15 de los compuestos anteriores como agente de expansión único en la preparación de las composiciones de la invención es preferible usar dichos agentes en mezcla con agua como agentes de expansión. En la forma más preferida de las composiciones de la invención se emplea agua sola como agente de expansión.

20 En la preparación de elastómeros celulares de densidad elevada de la invención, la reacción del componente poliisocianato (a), el componente poliol (b), y el agente de expansión (c) se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos bien conocidos en el arte usando ya sea el método directo (one shot) o prepolímero. En el método -
25 prepolímero el componente poliisocianato se hace reaccionar con una

28 NOV

2222



5 porción del componente polioli. El prepolímero isocianato terminado, así obtenido, se hace reaccionar subsiguientemente con el componente polioli en presencia del agente de expansión. Preferiblemente los elastómeros celulares de densidad elevada de la invención se preparan por el procedimiento directo (one-shot) en el que el total de poliisocianato y el polioli se juntan en presencia del agente de expansión, el catalizador (como se expondrá posteriormente), y otros coadyuvantes convencionales usados en la preparación de poliuretanos de este tipo.

10 Ventajosamente, la relación total de grupos isocianatos a átomos de hidrógenos activos (como se determina por el método Zerewitinoff, J. Am. Chem. Soc. 49, 3181, 1927) empleado en la mezcla de reacción para preparar las composiciones de la invención entran en la proporción de unos 0.95:1.0 a unos 1.2:1.0. Preferiblemente, 15 la relación total de grupos isocianato a átomos de hidrógeno activo en la mezcla de reacción está en la proporción de 1.03 a alrededor de 1.08. Se debe aclarar, que los átomos de hidrógeno activo del agua empleada como agente de expansión en las composiciones de la invención se deben tomar en cuenta al computar las relaciones totales 20 de -NCO a hidrógeno activo discutido anteriormente.

25 Los componentes de reacción, es decir poliisocianato, polioli, agente de expansión, catalizador, y cualquier otro coadyuvante empleado, se llevan juntos y se mezclan, usando procedimientos y aparatos convencionales tales como mezcladoras mecánicas, cámaras para mezcla y semejantes y la mezcla de espuma se transfiere a moldes o cavidades



apropiadas para llenado. Si se desea, uno o más componentes de la mezcla de reacción de poliuretanos puede precalentarse antes de que la mezcla tenga lugar.

5 La cantidad de agente de expansión empleado, el grado de carga del molde, la temperatura del molde y la temperatura de los reactivos influyen todos en la densidad final del poliuretano celular deseado. Con el fin de producir espumas de la densidad elevada deseada, la cantidad de agente de expansión empleada es relativamente pequeña en peso comparado con los otros componentes de la mezcla de reacción. En realidad la cantidad de agente de expansión es tan pequeña que el contenido de humedad de los componentes polioliol se tornan importantes y tienen que tomarse en cuenta al calcular la cantidad de agente de expansión a ser agregado a la mezcla de reacción. El cálculo de la cantidad de agente de expansión a usarse con el fin de obtener cualquier densidad de espuma deseada en el elastómero celular subsiguiente puede hacerse de acuerdo con procedimientos bien conocidos en el arte. En el caso de usar agua como el único agente de expansión la cantidad total de agua presente en la mezcla de reacción, incluyendo el contenido de agua original de los componentes -
10 polioliol, se haya entre alrededor de 0.02% en peso y alrededor de 0.50% en peso en base al polioliol, con el fin de producir una espuma resultante que tiene una densidad comprendida en la zona de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 libras por pie cúbico.

15 Los catalizadores empleados en la preparación de los elastómeros celulares de la invención pueden ser cualquiera de aquellos
25



convencionalmente empleados en el arte para catalizar la reacción de un isocianato con un compuesto que contiene hidrógeno activo; ver, por ejemplo, Saunders y col., Polyurethanes, Chemistry and Technology, Vol. I., págs. 227-232, Interscience Publishers, New York, 1964 y Britain y col., J. Applied Polymer Science 4, 207-211, 1960. Tales catalizadores incluyen sales de ácidos inorgánicos y orgánicos y derivados orgánicos metálicos de bismuto, plomo, estaño, hierro antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, y zirconio como también fosfinas y aminas terciarias orgánicas. Los catalizadores preferidos para el uso en el proceso y composiciones de la invención son las aminas terciarias orgánicas y mezclas de los mismos con compuestos organoestánicos tales como dilaurato de dibutil-
estaño, octoato estanoso, diacetato de dibutilestaño y semejantes. Ejemplos de catalizadores amino terciario orgánicos son trietilamina, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, y semejantes.

La cantidad de catalizador empleado en el proceso de la invención es generalmente del orden de unos 0.10 a unos 0.60% en peso en base al peso total de los ingredientes presentes en la mezcla de espuma, aunque se puede usar, si se desea, cantidades de catalizador fuera de estos límites para sistemas particulares.

En una forma particular de las composiciones de la invención



se incorpora a la mezcla de reacción una substancia para curado como se definirá más adelante, y las composiciones de este modo obtenidas tienen una dureza del orden de 20 Shore A o mayor, además de todas las otras propiedades sobresalientes expuestas anteriormente para las composiciones de la invención. Tales composiciones son particularmente adaptadas para su uso como suelas de zapatos, tacos, y semejantes como también para empaquetadura (ya sea preformada o adaptables) y sellados mecánicos semejantes, aisladores de resortes, protector de para golpes, insertos para llanta y usos automotrices semejantes, moldes flexibles, almohadillas para vibración, forros para vestimenta y semejantes.

Esta forma particular de la invención provee elastómeros de poliuretano celular de densidad elevada que están compuestos por el producto de reacción, bajo condiciones productoras de espuma, de los componentes (a), (b) y (c), definidos anteriormente, junto con:

(d) una substancia para curado seleccionada del grupo compuesto de diaminas primarias aromáticas en donde cada uno de los grupos amino se une directamente a un núcleo aromático y dioles de hidrocarburo alifático que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive.

Ilustrativo de diaminas primarias aromáticas que tienen cada grupo amino unido directamente a un núcleo aromático son (a) aquellos que contienen dos núcleos bencénicos unidos directamente entre sí - y tienen un grupo amino unido a cada núcleo, tal como o-tolidina, bencidina, 3,3'-diclorobencidina, 3,3'-dimetoxibenzidina y semejantes, y

28 NOV. 1968



-16-

2222

(b) diaminas que contienen dos núcleos bencénicos unidos por vía de un grupo enlace tal como metileno, ejemplos de cuyas diaminas son metilen-bis(fenilamina), 4,4'-metilen-bis(3-cloroanilina) y semejantes. Ilustrativos de dioles de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive, son etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodio 1,6 hexanodiol, - 1,2-hexanodiol y semejantes.

En dichas composiciones que tienen incorporados a ellas una substancia para curado, la relación total de isocianato a átomos de hidrógeno activo se halla todavía entre los límites definidos previamente de 0.95:1 a 1.2:1 y preferiblemente 1.03:1 a 1.08:1. Dicha relación de isocianato a átomos de hidrógeno activo en efecto controla la proporción del componente isocianato (a) a el total de hidrógeno activo que contiene los materiales en los componentes (b) (c) y (d). La proporción del componente agente de expansión (c) en la mezcla se rige por las mismas consideraciones expuestas anteriormente en relación a aquellas composiciones de la invención que consisten en una combinación de componentes (a) (b) y (c) sin el uso del componente (d).

Las proporciones relativas de los componentes (b) y (d) pueden variar en amplios límites. Ventajosamente, el número de equivalentes del componente (d) empleado en la preparación de composiciones de la invención es por lo menos igual al número de equivalentes del componente (b). Preferiblemente la proporción del componente (d) es de alrededor de 1 equivalente a alrededor de 5 -

28 NOV. 1952



-17-

2222

equivalentes por equivalente del componente (b).

Los métodos para formular la composición de la invención que incluye una substancia para curado, son los mismos que aquellos descritos anteriormente para las composiciones de la invención en general, siendo la única diferencia la inclusión de dicha substancia. Cuando se usa un método prepolímero la substancia para curado se introduce generalmente en la segunda etapa de la reacción, es decir, se hace reaccionar en presencia del agente de expansión y el catalizador, con el prepolímero isocianato terminado obtenido en la reacción del componente isocianato (a) y el componente polioliol (b). Cuando se usa la técnica directa (one shot) la substancia para curado (d) se agrega simplemente a la mezcla de reacción ya sea por sí solo o después de la mezcla preliminar con uno o más de los otros componentes de la mezcla de reacción con los que es compatible.

Cuando se prepara cualquiera de las composiciones de la invención, con o sin una substancia para curado, se puede emplear si se desea, aditivos opcionales tales como agentes dispersantes, estabilizadores celulares, surfactantes, retardadores de la combustión y semejantes. Así se puede obtener frecuentemente una estructura celular más fina si se incorpora polímeros de organosilicona solubles en agua como surfactantes. Polímeros de organosilicona obtenidos al condensar un polialcoxi polisilano con un monoéter de un poliálquilenéter glicol en presencia de un catalizador ácido son representativos de aquellos surfactantes que pueden usarse para este pro-

28 JUN 1967
222c

5 pósito. El polímero organosilicona disponible bajo la marca de fábrica L-5320 es típico de tales polímeros. Puede usarse, si se desea, otros surfactantes tales como sorbitan monopalmitato modificado con óxido de etileno o polipropilén éter glicol modificado con óxido de etileno para obtener uniformidad y buena estructura de célula del elastómero celular.

10 Los aditivos opcionales antedichos también incluyen pigmentos tales como aquellos convencionalmente usados en la coloración de poliuretanos y lubricantes tales como sulfuro de molibdeno y semejantes donde el elastómero a usarse es un sello mecánico, o en cualquier aplicación en que el elastómero debe introducirse en una caja metálica, sirviendo dicho lubricante para facilitar la introducción del elastómero en la caja.

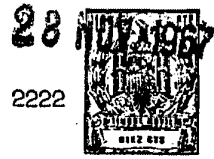
15 Los elastómeros de poliuretano celular de densidad elevada preparados de acuerdo con la invención, se caracterizan por la resistencia elevada a la flexión, es decir, que muestran una mínima deformación de sección después de 1500 ciclos cuando se ensaya a -20°F en un aparato para Ensayo de Flexión Ross (ASTM-D-1052-55); [ASTM = American Society for Test Material]; por la elevada
20 resistencia a la deformación permanente; por la resistencia elevada a la abrasión, es decir, muestra menos de 100 mg. de pérdida de peso cuando una muestra se somete a 1000 ciclos en el Taber Abrader, usando una rueda H-22 y un peso de 1000 g., por la elevada resistencia a la rotura, es decir, tiene un valor de por lo menos 50 li-
25 bras por pulgada lineal, cuando se ensaya de acuerdo con la ASTM-D-



624-54; y por la elevada resistencia a la deformación bajo condiciones de uso reales. Además aquellas composiciones de la invención que tienen incorporada una substancia para curado como se definió anteriormente en las proporciones indicadas anteriormente, también se caracterizan por una dureza Shore A (ASTM-D676-59T) de por lo menos alrededor de 20.

Las propiedades físicas anteriores de los poliuretanos celulares de densidad elevada de la invención hacen dichas espumas útiles en una variedad de aplicaciones enumeradas anteriormente. En particular aquellas composiciones de la invención que tienen incorporados en ellos una substancia para curado como se definió anteriormente son especialmente útiles en la preparación de suelas de zapatos y tacos. Para este propósito, las composiciones de la invención pueden modelarse o moldearse en moldes de forma apropiada para preparar una suela de zapato y un molde de taco. El último puede, por consiguiente, ser cortado al tamaño y forma apropiada antes de ser adherido a la parte superior del zapato co-siendo o usando adhesivos apropiados de acuerdo con procedimientos bien conocidos en el arte de la fabricación del calzado. Alternativamente, las composiciones de la invención pueden emplearse en la fabricación de suelas de zapatos al verter la mezcla de reacción apropiada directamente en un molde que tiene la parte superior del zapato colocado en ello de tal forma que la suela de zapato se forma y se une directamente a la parte superior del zapato.

Cuando se moldean las suelas de zapatos y tacos, o cual-



quiera de los muchos artículos que pueden moldearse usando las composiciones de la invención la densidad requerida en el producto terminado se obtiene parcialmente por el uso de la cantidad apropiada del agente de expansión como se expuso previamente si se desea, o en parte por el uso de la técnica conocida como "carga" -- del molde. Usando el último procedimiento el molde generalmente se cierra por medio de una placa o deflector perforado para permitir el escape de los gases del molde, pero que evita el escape de la mezcla de espuma de éste. En general, la cantidad de mezcla de espuma se coloca en un molde tal que es de alrededor de 5 a 10% mayor que el que pueda llenar el molde con la espuma terminada bajo condiciones de expansión libre. La densidad de la espuma producida cuando se emplea la "carga" es, en efecto, mayor que aquel producido por la misma mezcla de espuma bajo condiciones de libre expansión, y a consecuencia de esto, se permite una tolerancia adecuada al calcular las proporciones de reactivos y agentes de expansión necesarios para producir una espuma de cualquier densidad requerida.

Además de su uso como suelas y tacos de zapatos, las composiciones de la invención que tienen una substancia para curado (d) incorporado pueden usarse para una variedad de propósitos que serán obvios para un perito en la materia. Por ejemplo, los nuevos elastómeros de poliuretano celulares de densidad elevada de la invención que tienen una dureza Shore A de por lo menos alrededor de 20 pueden usarse en cualquiera de las aplicaciones enumeradas anteriormente para las composiciones de la invención que no incluyen una substan-

28 NOV. 1962



-21-

2222

cia para curado (d).

Los siguientes ejemplos describen la manera y proceso de preparar y usar la invención y exponen el mejor modo contemplado por los inventores de llevar a cabo la invención pero no deben considerarse como límites de la misma.

5

EJEMPLO 1

Se preparó un elastómero de poliuretano celular de densidad elevada como sigue:-

10

Se mezcló calentando de 90° a 100°C con agitación, una mezcla de 15.1 partes en peso de 3,3'-diclorobencidina y 100 partes en peso adipato de poli(dietilenglicol), [F-18-62; número de hidroxilo 111.9; peso molecular 1000; Witco Chemical Company] la mezcla resultante se dejó enfriar por debajo de 40°C antes de agregar a ella con agitación, 2 partes en peso de un estabilizador de espuma copolímero de silicona glicol líquido y aditivo para control de célula (DC-113; Dow Corning), 0.4 partes en peso de una solución al 20% en peso de trietilendiamina en alcanolamina (DABCO R-8020; Houdry Process and Chemical Company), 0.09 partes en peso de octoato estanoico, 0.45 partes en peso de agua y 1.5 partes en peso de colorante (Pasta Negra Uretano AU; Verona Dyestuff, Union, New Jersey). La mezcla se mezcló entonces rápidamente, usando una mezcladora mecánica con 56.9 partes en peso de metilen-bis(fenilisocianato) modificado [peso - equivalente 143.3; preparado al calentar metilen-bis(fenilisocianato) que contiene 94% de isómero 4,4' y 6% del isómero 2,4' con 3% en peso de trietilfosfato a 220°C durante 3 horas antes de enfriar

15

20

25



aproximadamente 70°C] y 240 partes en peso de la mezcla resultante se vertieron rápidamente en un molde de epóxido de 2 matrices de ajuste perfecto espolvoreado interiormente de aluminio para obtener una suela de zapato y taco en una sola pieza (zapato de hombre 10-1/2). Las superficies internas del molde se recubrieron previamente con un agente desmoldeador a base de uretano (Perma-mold 119-17L; Britrain y Co. Westwood, New Jersey). El molde se cerró completamente (excepto los orificios de respiración en partes de la punta del dedo y del taco). Las suelas de zapatos de elastómeros celular resultante se curó después de separarlo del molde durante 24 horas aproximadamente de 20 a 25°C y se encontró entonces tener las siguientes propiedades.

	Densidad:		
	Total del taco, libras por pie cúbico	:	19.2
	Centro del taco, libras/pie cúbico	:	17.0
15	Total del extremo (dedo), libras/pie cúbico:		22.5
	Centro del extremo, libras/pie cúbico	:	21.0
	Absorción de agua % en peso	:	2.67
	Apertura de las células %	:	13.2
	Rotura con matriz "C" - libras/pulgada lineal:		88
	(ASTM-D-624-54)		
20	Resistencia a la tensión, libras/pulgada cua-		
	(ASTM-D-412-62T) drada	:	477
	Alargamiento %	:	250
	(ASTM-D-412-62T)		
	Valor de carga en libra/por pulgada cuadrada :		
	(ASTM-D1056-62T)		
	a 10% de deflección	:	19.2
25	a 25% de deflección	:	28.8
	a 50% de deflección	:	72.1



Dureza Shore A

(ASTM-D676-59T)

máxima
5 segundos

: 60
: 55

Ensayo de Flexión Ross

(ASTM-D-1052-55)

Temperatura ambiente

5

: No hay defor-
mación de sec-
ción después de
100,000 ciclos

Ensayo de abrasión Taber

Pérdida de peso

: 30-35 mg.

EJEMPLO 2

10

Se prepararon tres suelas para zapatos de elastómero de poliuretano de densidad celular elevada usando los ingredientes y proporciones (todas las partes en peso) enumeradas en la Tabla I que se presenta más adelante. El procedimiento de la operación,

15

incluyendo el moldeado, se describió en el Ejemplo I, siendo todos los ingredientes excepto el isocianato premezclado antes de la mezcla con el isocianato. El molde empleado fué el mismo que el descrito en el Ejemplo 1. Después de curar durante 24 horas a aproximadamente 20°C se determinaron varias propiedades físicas de las suelas de zapatos resultantes. Los datos así obtenidos se ex-

20

ponen en la Tabla I, más abajo.

TABLA I

<u>Materials</u>	<u>A</u>	<u>ELASTOMEROS</u>	
		<u>B</u>	<u>C</u>
Poli(etilenadipato)diol ¹ peso molecular 3,000	152.5	152.5	152.5
Etilenglicol	15.5	15.5	15.5
25 Agua	0.75	0.75	0.75



TABLA I (continuación)

	<u>Materiales</u>	<u>ELASTOMEROS</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Surfactante Organosilicona ²	3.00	3.00	3.00
5	33% de trietilendiamina en dipropilenglicol ³	0.7	0.7	0.7
	Colorante ⁴	2.0	2.0	2.0
	Metilen-bis (fenilsocianato) modificado ⁵	93.5	98.3	108
	Relación NCO/OH	0.95/1.0	1.01/1.0	1.10/1.0
		<u>PROPIEDADES</u>		
10	Absorción de agua %	31.5	31.3	32.0
	Células abiertas %	14.6	22.6	35.8
	Densidad: Centro del taco libra por pie cua- drado.	25.30	23.4	24.5
15	Total libras por pie cuadrado	27.4	26.4	25.2
	Centro del dedo libra por pie cuadrado	20.3	23.5	22.4
	Total, Libra por pie cuadrado	27.0	29.2	28.0
	Dureza: Shore A Máxima	62	61	65
	5 segundos	55	52	56
20	Rotura con matriz "C" : 149.0	128.0	156.0	
	Resistencia a la tensión libra por pulgada cuadrada 711	803	750	
	Alargamiento, % : 325	350	250	
	Abrasión Taber: Pérdida (mg) 59	43	35	



TABLA I: Propiedades (cont.)

Ensayo de Flexión Ross a -20°F :			
% de deformación de sección			
después de 2,000 ciclos	: 150	400	650
No. de ciclos para completar el corte			
	: 9100	4400	2600
5 Valor de carga, libras por pulgada cuadrada			
a 10% de deflección	: 15.3	27.3	24.5
a 25% de deflección	: 46.0	51.5	57.0
a 50% de deflección	: 84.0	121	141

Notas aclaratorias

1. Poliéster diol S-101-35 de Rubber Corporation, Division de
10 Hooker Chem. Co.
2. Union Carbide Corporation.
3. DABCO 33LV: Houdry Process and Chemical Company.
4. Pasta Negra de Uretano AU: Verona Dyestuff, Union N.J.
5. Preparado según se describió en el Ejemplo 1.
- 15 6. Todas las propiedades se determinan usando los procedimientos de ensayo especificados en Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se prepararon tres suelas de zapatos de elastómeros de poliuretano celular de densidad elevada usando los ingredientes y proporciones (todas las partes en peso) enumeradas en la Tabla II más abajo. El procedimiento de operación, incluyendo el moldeado, fué el descrito en el Ejemplo I, siendo todos los ingredientes - excepto el isocianato premezclados previamente a la mezcla con isocianato. El molde empleado fue el mismo que el descrito en el
20
25 Ejemplo 1. Después de curar durante 24 horas a aproximadamente 20°C



se determinaron varias propiedades físicas de las suelas de zapatos resultantes. Los datos así obtenidos se exponen en la Tabla II más abajo.

TABLA II

	<u>Materiales</u>	<u>ELASTOMEROS</u>		
		<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
5	Policaprolactona diol ¹ (peso molecular 2000)	101.8	101.8	101.8
	3,3'-Diclorobencidina	16.4	16.4	16.4
	Agua	0.45	0.45	0.45
	Surfactante organosilicona ²	2.0	2.0	2.0
10	Octoato estanoso	0.08	0.08	0.08
	20% de trietilendiamina en alcanolamina ³	0.6	0.6	0.6
	Colorante ⁴	2.0	2.0	2.0
	Metilen-bis(fenilisocianato) ⁵ modificado	39.6	41	42.3
15	NCO/hidrógeno activo	0.98/1.0	1.015/1.0	1.05/1.0
		<u>PROPIEDADES⁶</u>		
	Absorción de Agua, %	2.9	1.9	2.1
	Células abiertas, %	13.82	6.71	9.14
20	Densidad: Centro del taco, Libras por pie cuadrado	26.78	26.01	25.3
	Total del taco, Libras por pie cuadrado	29.3	27.2	27.0
	Centro de los dedos, Libras/pie cuadrado	25.19	21.50	25.25
	Total de los dedos Libras/pie cuadrado	28.66	26.49	28.78



TABLA II: Propiedades (Cont.)

	Dureza Shore A			
	máxima	57	55	65
	5 segundos	50	48	57
5	Rotura con matriz "C"			
	libras por pulgada lineal	101.7	112.0	97.2
	Resistencia a la tensión			
	libras por pulgada cuadrada	416.3	504.9	723.6
	Alargamiento, %	325	350	350
	Abrasión Taber: pérdida de peso (mg)	60	27	13
10	Ensayo de Flexión Ross a -20°F			
	% de deformación de sección después de 2000 ciclos	0	100	100
	No. de ciclos para completar el corte	22,000	13,400	13,200
15	Valor de carga, libras por pul- gada cuadrada			
	10% de deflección	35.16	27.13	41.0
	25% de deflección	53.91	65.89	70.9
	50% de deflección	97.66	112.40	123.1

Notas aclaratorias

1. Niox D-560: Union Carbide Corporation
2. L-5320: Union Carbide Corporation
3. R-8020 (Ver Ejemplo 1)
4. Pasta Negra de Uretano AU (Ver Ejemplo 1)
- 20 5. Preparado según se describió en el Ejemplo 1
6. Todas las propiedades se determinaron usando los procedi-
 mientos de ensayo especificados en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Se prepararon una serie de suelas para zapatos de elastó-

28 NOV 1967

5 meros de poliuretano celular de densidad elevada, usando los ingredientes y proporciones (todas las partes en peso) enumeradas en la Tabla III, que se describe más abajo. El procedimiento de operación incluyendo el moldeado se describió en el Ejemplo 1, siendo todos los ingredientes, excepto el isocianato, premezclado previo a su mezcla con el isocianato. El molde empleado fue el mismo del descrito en el Ejemplo 1. Después de curar durante 24 horas a aproximadamente 20°C se determinaron varias propiedades físicas de las suelas para zapatos resultantes. Los datos así obtenidos se exponen en la Tabla III, más abajo.

TABLA III

	<u>G</u>	<u>ELASTOMEROS</u>	
		<u>H</u>	<u>I</u>
Poliéter triol ¹ ; peso equivalente alrededor de 1500	151.1	153	150.8
15 Politetrametilenglicol ² , peso equivalente 404	-----	-----	40.4
Etilenglicol	15.5	-----	-----
3,3'-Diclorobencidina	-----	25.2	25.2
Agua	0.45	0.6	0.7
Surfactante organosilicona	3.0 ³	3.0 ³	3.0 ⁴
20 Octoato estanoso	-----	0.12	0.2
20% de trietilendiamina en alcanolamina ⁵	-----	0.6	1.4
33% de trietilendiamina en dipropilenglicol ⁶	0.1	-----	-----
Dilaurato de dibutilestaño	0.1	-----	-----
25 Colorante ⁷	3.0	2.0	2.0



TABLA III (continuación)

	Metilen-bis(fenilisocianato) ⁸ modificado	98.0	54.5	72.0
	NCO/ Hidrógeno Activo	1.05/1.0	1.05/1.0	1.05/1.0
	Densidad total, libras/pié cúbico	32.7	29.8	26.9
5	Dureza, Shore A			
	Máxima	63	57	47
	5 segundos	57	51	37
	Rotura con matriz "C" libras por pulgada lineal	66.5	77.0	59
	Resistencia a la tensión libras por pulgada lineal	315.0	271.4	202
10	Alargamiento, %	125	150	250
	Ensayo de Flexión Ross a -20°F			
	% de deformación de sección a 2000 ciclos	375	400	Nil
	% de deformación de sección a 10,000 ciclos	-----	-----	175
	No. de ciclos para corte completo	4000	4660	-----
15	Abrasión Taber: pérdida de peso (mg)	17	87	-----

Notas aclaratorias

1. TPE-4542: Wyandotte Chemical
2. Polimeg: Quaker Oats Corporation
3. DC-113 (ver Ejemplo 1)
- 20 4. L-5320 (ver Ejemplo 3)
5. R-8020 (ver Ejemplo 1)
6. DABCO 33LV (ver Ejemplo 2)
7. Pasta Negra de Uretano AU (ver Ejemplo 1)
8. Preparado según se describe en Ejemplo 1



TABLA III (continuación)

9. Todas las propiedades determinadas usando los procedimientos de ensayo especificados en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

5 Se preparó una suela para zapato de elastómero de poliuretano celular de densidad elevada usando los ingredientes y proporciones (todas las partes en peso) enumerados en la Tabla IV que se verá más abajo. El procedimiento de operación, incluyendo el moldeado, fué el descrito en el Ejemplo 1, siendo todos los ingredientes -

10 excepto el isocianato premezclado previamente a su mezcla con el isocianato. El molde empleado fue el mismo que aquel descrito en el Ejemplo 1. Después de curar durante 24 horas a aproximadamente 20°C se determinaron varias propiedades físicas de la suela para zapato resultante.

15 Los datos así obtenidos son expuestos en la Tabla IV, mas abajo.

TABLA IV

Materiales

	Poliéter triol ¹ , peso equivalente alrededor de 1500	151.1
20	Policaprolactona diol ² , peso equivalente 430	43.0
	3,3'-Diclorobencidina	28.4
	Agua	0.8
	Surfactante organosilicona	4.0
	Octoato estanoso	0.2
25	20% de trietilendiamina en alcanolamina ³	1.4



TABLA IV (Cont.)

	Colorante	3.0
	Metilen-bis(fenilisocianato) ⁴ modificado	77.3
	Relación de NCO/H activo	1.05/1.0
5	<u>PROPIEDADES</u>	
	Densidad total, libra por pié cuadrado	29.1
	Dureza Shore A	
	Máximo	60
	5 segundos	50
	Rotura con matriz "C", libras por pulgada lineal	79.4
10	Resistencia a la tensión, libras por pulgada cuadrada	285.0
	Alargamiento %	215
	Abrasión Taber: pérdida de peso (mg)	21
	Ensayo de Flexión Ross a -20°F	
	No. de ciclos para el corte completo	1870

15 Notas aclaratorias

1. TPE 4542 (ver Ejemplo 4)
2. D-520: Union Carbide Corporation
3. R-8020 (ver Ejemplo 1)
4. Preparados como se describió en el Ejemplo 1
- 20 5. Todas las propiedades se determinan usando los procedimientos de ensayo especificados en el Ejemplo 1.

25 Usando cualquiera de los procedimientos especificados en los Ejemplos 1 al 5, pero reemplazando el metilen-bis(fenilisocianato) modificado, en ellos usados, por una mezcla de polimetilen polifenil isocianatos que contiene aproximadamente 70% en peso de metilen-



bis(fenilisocianato) y tiene un peso equivalente de 130 (Carwinat[®] 390P; The Upjohn Company, Polymer Chemicals Division), se obtienen las correspondientes suelas para zapatos.

EJEMPLO 6

5 Se preparó una almohadilla para resorte de elastómero de poliuretano celular de densidad elevada para uso automotriz como sigue.

Se preparó una mezcla usando una mezcladora mecánica de 142.5 partes en peso de un poli(diethylenglicol) adipato (S 1011-41; 10 Rubber Corporation Division of Hooker Chemical Corporation), de peso molecular 3000; 15.5 partes en peso de étilenglicol, 0.1 partes en peso de agua, 3 partes en peso de surfactante organosilicona - (L-5320; Union Carbide), 0.4 partes en peso de 33% de trietilendiamina en dipropilenglicol (DABCO 33LV) y 3 partes en peso de colorante (Pasta Negra de Uretano AU; ver Ejemplo 1). La mezcla resultante se mezcló rápidamente usando una mezcladora mecánica con 92 partes en peso de metilen-bis(fenilisocianato) modificado [preparado como se describió en el Ejemplo 1] y la mezcla se vertió rápidamente en el molde apropiado para almohadilla para muelle. El molde se 20 cerró completamente con excepción de los orificios de respiración. La almohadilla para resorte elastomérica resultante, se curó después de separar del molde, durante 24 horas a aproximadamente 20 a 25°C y se encontró entonces tener las siguientes propiedades.

Densidad 25 libras por pie cuadrado
Dureza Shore A 50-55



EJEMPLO 7

Se prepararon empaquetaduras ajustables para la cámara del filtro de aire de un motor a combustión interna de automovil preparado a partir de tres fórmulas usando las cantidades (en partes por peso) e ingredientes expuestos más abajo. En cada caso las fórmulas se prepararon premezclando los ingredientes excepto el poliisocianato y luego mezclando la mezcla con el poliisocianato usando una unidad mezcladora y dispensadora, siendo la mezcla resultante dispensada directamente como una banda de aproximadamente de 1/2" de ancho alrededor de un borde acanalado (previamente limpiado con un cepillo de alambre) de una cámara de filtro de aire. La mezcla vertida se dejó levantar libremente y después de curar durante 24 horas a aproximadamente 20 a 25°C, se encontró tener las propiedades presentadas en la siguiente Tabla V.

15

TABLA V

<u>Materiales</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
Poliéster triol ¹ ; peso equivalente 1500	154.5	154.5	154.5
Etilenglicol	3.1	9.3	9.3
Agua	0.6	0.7	0.7
20 Surfactante organosilicone ²	---	3.0	3.0
Dilaurato de dibutilestano ³	0.1	0.07	0.07
Trietilendiamina ⁴	0.1	0.07	0.07
Colorante ⁵	0.5	---	---
Plastificador ⁶	---	8.4	18.5



	Negro de Carbón	---	0.8	0.8
	Metilen-bis(fenilisocianato) modificado	40	72	72
	<u>PROPIEDADES</u>			
	Densidad libras por pié cuadrado	11	11	11
5	Dureza Shore 00	50	65-70	60-65

Notas aclaratorias a la Tabla V


1. TPE-4542; ver Ejemplo 4
2. L-5320; ver Ejemplo 3
3. D-22; Union Carbide
- 10 4. DABCO-33LV; ver Ejemplo 2
5. Pasta Negra de Uretano AU; ver Ejemplo 1
6. Mobilsol-66; Mobil Oil Company
7. Preparado según se describió en el Ejemplo 1

EJEMPLO 8

15 Se prepararon tres empaquetaduras ajustables para la cámara de filtro de aire de un motor a combustión interna de automovil usando los ingredientes y cantidades (partes en peso) expuestos más abajo y los procedimientos descritos en el Ejemplo 7.

TABLA VI

20	Poli(diethylenglicol)adipato ¹	98.8
	Agua	0.7
	Trietilendiamina ²	0.8
	N-metilmorfolina	2.5
	Abridor de células organosilicona ³	0.5
25	Pasta de Carbón ⁴	1.0

28 NOV. 1962 

Polimetileno-polifenil isocianato⁵ 38.7

Notas aclaratorias a la Tabla VI

- 1. F18-62; ver Ejemplo 1
- 2. DABCO 33LV; ver Ejemplo 2
- 5 3. Y-4499: Union Carbide
- 4. 25% en peso de negro de carbón en suspensión F18-62.
- 5. Peso equivalente 133: PAPI[®], The Upjohn Company

Después de curar durante 24 horas a aproximadamente 20 a 25°C el filtro de aire armado, las cubiertas de las cámaras y el

10 cárter con las empaquetaduras ajustables, se expusieron a una temperatura de 100°C durante 3 horas. Las unidades se dejaron enfriar a aproximadamente 20°C antes de ser desarmadas. En cada uno la empaquetadura recobró completamente su forma original a los 30 segundos de desarmado. Otras propiedades de las

15 empaquetadura fueron; dureza de capa Shore 00, 52-58; incremento en la dureza después de la inmersión en gasolina durante 20 horas, 2.9%

20

- - - - -

N O T A

= = = = =

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

- 25 1.- Procedimiento para la preparación de un elastómero de poliuretano celular de densidad elevada haciendo reaccionar un poliisocianato, un poliol, un agente de expansión y opcionalmente una substancia para curado bajo condiciones pro-



ductoras de espuma, caracterizado porque el poliisocianato es un polimetilen-polifenil poliisocianato que contiene de 35 a 100% en peso de metilen-bis(fenilisocianato), el poliol es un poliéster diol que tiene un peso equivalente de 75 a 1700 o un poliéter poliol de funcionalidad de 2 a 4 y peso equivalente de 300 a 1600 y el agente de expansión se emplea en una cantidad necesaria para producir en el elastómero celular resultante una densidad de 10 libras por pie cúbico a 50 libras por pie cúbico.

2.- Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado además en que la substancia para curado, si se usa, es una diamina primaria aromática.

3.- Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado además en que la substancia para curado, si se usa, es un hidrocarburo diol alifático.

4.- Procedimiento para la preparación de un elastómero de poliuretano celular de densidad elevada.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de treinta y seis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 NOV. 1967

CARLOS ROEB