

363013

P.- 40.474

C-5043

SECCION TECNICA
REAFIRMACION I.P.C.
CLASE C-08-
SUBCLASE G

Memoria descriptiva



4 MAR

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 275 Winchester Avenue, New Haven,
Connecticut, Estados Unidos de América

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL Nº 344.187" solicitada el 17 de Agosto
de 1.967, por "Un procedimiento para preparar una
composición de uretano".

(Clase Internacional C08g)

28.2.69

POOR
QUALITY



Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar espumas de poliuretano flexibles, densificadas, y a productos obtenidos a partir de las mismas.

5 Existe actualmente una gran necesidad de materiales sintéticos flexibles útiles como refuerzos para recubrimientos de suelos tales como felpudos y embaldosados de plástico, y para uso como almohadillas, cojines, colchones y similares.

10 La preparación de elastómeros de poliuretano se ha conocido desde hace muchos años. La Patente de Estados Unidos Núm. 2.866.774 describe una técnica para preparar cauchos de poliuretano por reacción de un poli(éter-glicol) de peso molecular 600 como mínimo con un poliisocianato orgánico. Aunque este tipo de elastómero de poliuretano es más o menos flexible, la densidad es generalmente
15 mayor de 0,64 kg. por litro y no se consigue fácilmente un control de la densidad durante la fabricación. Además, los elastómeros de este tipo tienen que prepararse generalmente por colada o moldeo por cargas más bien que por
20 un procedimiento continuo.

Las espumas de poliuretano satisfacen las exigencias de flexibilidad y de precio, pero no satisfacen las exigencias de densidad, elasticidad y duración que las hacen adecuadas para usos tales como refuerzo para materiales de recubrimiento de suelos y similares. Se han
25 realizado intentos para aumentar la densidad de espumas flexibles de poliuretano, pero las técnicas empleadas y los resultados alcanzados no han presentado atractivo por diversas razones.

30 Así, la Patente de Estados Unidos Núm. 3.298.976



describe que se pueden preparar espumas flexibles de poliuretano que tienen densidades comprendidas entre aproximadamente 0,048 y 0,067 kg. por litro por incorporación de partículas de baritas en la mezcla de reacción de formación del poliuretano. Sin embargo, aparte de requerir un ingrediente adicional, tales espumas de poliuretano son inadecuadas en aquellas aplicaciones en que se desean espumas de poliuretano flexibles más densas.

Se han obtenido espumas de poliuretano que tienen una densidad comprendida aproximadamente entre 0,4 y 0,8 kg. por litro por una técnica de moldeo crítica como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.125.617. Si bien estas espumas pueden ser adecuadas para algunas aplicaciones, no poseen las propiedades necesarias para usos tales como almohadillado de felpudos o alfombrillas.

Es también conocido que el aplastamiento de espumas de poliuretano sin un largo período de curado da lugar a una densificación permanente de la porción central de la espuma, inutilizando la pieza total. Este efecto indeseable se consigna en el Boletín de Información Técnica de Mobay Chemical Company Núm. 38-F14, fechado en 25 de noviembre de 1.959. Las Patentes de Estados Unidos Núms. 3.060.137 y 3.012.283 describen también algunas técnicas de aplastamiento para espumas de poliuretano.

Se ha encontrado ahora, de acuerdo con esta invención, que se pueden preparar espumas de poliuretano seleccionadas, flexibles y densificadas empleando una combinación de etapas críticas e interrelacionadas de elaboración como se define más adelante en la Memoria. El procedimiento de esta invención es económico y por lo mismo es



atractivo para operaciones comerciales, particularmente -
en las realizaciones continuas del mismo. Por otra parte,
las espumas de poliuretano flexibles y densificadas obte-
nidas por este procedimiento se caracterizan por propie-
5 dades físicas superiores y poseen numerosas aplicaciones
comerciales.

Más específicamente, se ha encontrado que pueden
prepararse espumas de poliuretano densificadas que tienen
una densidad comprendida aproximadamente entre 0,024 y -
10 0,24 kg. por litro, y preferiblemente entre aproxima-
damente 0,024 y aproximadamente 0,16 kg. por litro, dejan-
do que una mezcla de reacción de formación de una espuma
de poliuretano que tiene una densidad de crecimiento li-
bre comprendida entre aproximadamente 0,013 y aproxima-
15 damente 0,064 kg. por litro aumente de volumen, formándose
así un material celular parcialmente curado; manteniendo
el material celular parcialmente curado durante un perío-
do de tiempo crítico a una temperatura ambiente crítica y
aplicando una fuerza de compresión al material celular -
20 parcialmente curado para reducir su volumen en un grado -
especificado. Por el término "densidad de crecimiento li-
bre" en las reivindicaciones y en la presente memoria des-
criptiva se entiende la densidad que tendría una espuma -
de poliuretano si la mezcla de reacción formadora de es-
25 puma se dejase aumentar de volumen y curarse sin la apli-
cación de una fuerza de compresión.

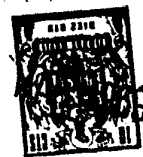
Puesto que la densificación se inicia alrededor
del centro del material celular parcialmente curado, en -
algunas realizaciones pueden estar presentes capas exter-
30 nas de espuma flexible de poliuretano menos densas. Tales



materiales son útiles para muchas aplicaciones; alternativa-
tivamente, pueden recortarse o desbastarse para eliminar
las capas externas menos densas. En los casos en que se
producen espumas de poliuretano densificadas que tienen
5 capas externas de espuma de poliuretano menos densa, el
término "una espuma de poliuretano flexible y densifica-
da" en las reivindicaciones y en la memoria descriptiva
presente se refiere a la capa densificada. No obstante,
debe entenderse que el procedimiento de esta invención se
10 refiere a la fabricación de espumas de poliuretano flexi-
bles y densificadas con y sin las capas exteriores menos
densas mencionadas.

Las espumas densificadas producidas de acuerdo
con el procedimiento de esta invención tienen un aspecto
15 uniforme, que las hace adecuadas para su utilización inme-
diata en diversas aplicaciones. En los casos en que están
presentes capas menos densas, el producto total posee una
geometría regular y la capa densificada es uniforme.

Las espumas de poliuretano flexibles y densifi-
20 cadas descritas aquí se caracterizan ulteriormente por te-
ner un factor Sac comprendido preferiblemente entre apro-
ximadamente 2,3 y aproximadamente 10. El factor Sac, como
se determina por el método ASTM 1564-64T, es la relación
de la Deformación para una Carga de Indentación de 65% a
25 la Deformación para una Carga de Indentación de 25%. Los
factores Sac de las espumas de poliuretano densificadas de
esta invención son elevados, y por ello estas espumas tie-
nen poca tendencia al "desfondamiento". El término "des-
fondamiento" se emplea en el comercio del almohadillado
30 para describir una espuma o material alveolar en la cual



se produce una sensación de hundimiento y choque con el fondo cuando alguien se sienta sobre ella. Así pues, se verá claramente que las espumas densificadas de poliuretano de esta invención son altamente útiles para aplicaciones tales como la fabricación de cojines y el almohadillado de felpudos.

En la preparación de las composiciones densificadas de poliuretano de esta invención puede emplearse el denominado "método en una sola operación" o bien la "técnica de semi-prepolímero" (técnica de "cuasi-prepolímero"). En la realización del procedimiento de esta invención puede emplearse cualquier combinación de polialcoholes, incluyendo polialcoholes poliéter y polialcoholes poliéster, poliisocianato orgánico, agente espumante, catalizador y otros reactivos capaces de formar una espuma flexible de poliuretano, y debe entenderse que el término "mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano" en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones incluye cualquiera de tales combinaciones, con la condición de que la mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano tenga una densidad de crecimiento libre comprendida entre aproximadamente 0,013 y aproximadamente 0,064 kg. por litro. Formulaciones típicas se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.072.582, concedida el 8 de enero de 1.963 y en la Patente de Canadá Núm. 705.938, concedida el 16 de marzo de 1.965.

Si bien, como se ha indicado arriba, en la práctica de esta invención se pueden emplear tanto polialcoholes poliéter como polialcoholes poliéster, las realizaciones preferidas utilizan los polialcoholes poliéter en la



preparación de la mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano. Para ilustrar ulteriormente formulaciones adecuadas, los polialcoholes poliéter, útiles para la preparación del material de poliuretano de esta invención, -
 5 incluyen alcoholes polivalentes oxialcoholados que tienen un peso molecular comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 10.000 y preferiblemente entre aproximadamente 1.000 y 6.000. El número de hidroxilo del polialcohol poliéter es generalmente inferior a aproximadamente 250 y preferiblemente está
 10 comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 175. Estos alcoholes polivalentes oxialcoholados se preparan generalmente haciendo reaccionar en presencia de un catalizador alcalino, un alcohol polivalente y un óxido de alquileo tal como óxido de
 15 etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, epiclorhidrina, y mezclas de estos óxidos de alquileo, bien sea por adición al azar o por adición progresiva.

20 Los alcoholes polivalentes adecuados para uso en la preparación del polialcohol poliéter incluyen etilén glicol, pentaeritrita, metil-glucósido, propilén glicol, 2,3-butilén glicol, 1,3-butilén glicol, 1,5-pentano diol, 1,6-hexano diol, glicerina, trimetilolpropano, sorbita, sacarosa, mezclas de los mismos y similares. Si se
 25 desea, una parte o la totalidad del alcohol polivalente puede ser reemplazada por otro compuesto que tenga al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, tal como alquilaminas, alquilén poliaminas, aminas cíclicas, amidas, y
 30 ácidos policarboxílicos. Las alquilaminas y alquilén po-



liaminas adecuadas incluyen metilamina, etilamina, propi-
lamina, butilamina, hexilamina, etilendiamina, 1,6-hexano-
diamina, dietilentriamina, y similares. Asimismo, pueden
utilizarse también aminas cíclicas tales como piperazina,
5 2-metilpiperazina y 2,5-dimetilpiperazina. Las amidas, ta-
les como acetamida, succinamida y bencenosulfonamida, -
constituyen una clase ulterior de tales compuestos con -
hidrógeno reactivo. Todavía una clase ulterior de tales -
compuestos de hidrógeno reactivo son los ácidos di- y poli-
10 carboxílicos, tales como ácido adípico, ácido succínico,
ácido glutárico, ácido aconítico, ácido diglicólico, y si-
milares. Se reconocerá que el compuesto de hidrógeno reac-
tivo puede ser uno cualquiera que contenga diferentes gru-
pos funcionales que tengan átomos de hidrógeno reactivos,
15 tales como ácido cítrico, ácido glicólico, etanolamina, y
similares. Pueden emplearse también poliaminas aromáticas
tales como toluen-diamina. Son también adecuadas mezclas
de alcoholes polivalentes oxialcoholados para uso en el
procedimiento de esta invención.

20 Los poliisocianatos orgánicos utilizados en la
preparación de la composición densificada de uretano de -
esta invención incluyen diisocianato de tolueno, tal como
la mezcla 4:1 ó la mezcla 65:35 de los isómeros 2,4- y
2,6-, diisocianato de etileno, diisocianato de propileno,
25 isocianato de metilen-bis-4-fenilo, 4,4'-diisocianato de
3,3'-bitolueno, diisocianato de hexametileno, 1,5-diiso-
cianato de naftaleno, isocianato de polifenilén-polimeti-
leno, mezclas de los mismos y similares. La cantidad de -
isocianato empleada en el procedimiento de esta invención
30 debe ser suficiente para proporcionar al menos aproximada



mente 0,7 grupos NCO por cada grupo hidroxilo presente en el sistema de reacción, que incluye el polialcohol así como cualquier aditivo o agente espumante empleado. Puede emplearse convenientemente un exceso de compuesto isocianato; sin embargo, esto es generalmente indeseable debido al elevado precio de los compuestos de isocianato. Es preferible, por tanto, emplear suficiente isocianato para proporcionar no más de aproximadamente 1,25 grupos NCO por cada grupo hidroxilo. La relación de grupos NCO a grupos OH multiplicada por 100 se conoce como el "índice".

Las espumas de poliuretano parcialmente curadas se preparan en presencia de un agente espumante, catalizadores de reacción, y preferiblemente una pequeña proporción de un agente tensoactivo convencional. El agente espumante empleado puede ser cualquiera de los que se conocen como útiles para esta finalidad, tal como agua, así como agentes espumantes orgánicos que contienen hasta aproximadamente siete átomos de carbono tales como los hidrocarburos halogenados, alcanos de bajo peso molecular, alquenos, éteres y mezclas de los mismos. Los hidrocarburos halogenados típicos incluyen, pero no se limitan a: monofluorotriclorometano, diclorofluorometano, difluorodichlorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, diclorotetrafluoroetano, cloruro de etilo, cloruro de metileno, cloroformo, y tetracloruro de carbono. Otros agentes espumantes útiles incluyen alcanos, alquenos y éteres de bajo peso molecular tales como metano, etano, etileno, propano, propileno, pentano, hexano, heptano, éter etílico, éter diisopropílico, mezclas de los mismos, y similares. La cantidad de agente espumante empleada puede variar dentro de



un amplio intervalo. Generalmente, no obstante, los hidrócarburos halogenados se emplean en una cantidad comprendida aproximadamente entre 1 y 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del polialcohol, y el agua se emplea en general en una cantidad comprendida aproximadamente entre 1,0 y 6,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del polialcohol.

Las espumas de poliuretano parcialmente curadas se preparan en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de reacción. El catalizador empleado puede ser uno cualquiera de los catalizadores conocidos como útiles para este propósito, o mezclas de los mismos, con inclusión de aminas terciarias y sales metálicas, particularmente sales estannosas. Las aminas terciarias típicas incluyen las siguientes, pero no se limitan a ellas: N-metil morfolina, N-hidroxietil morfolina, trietilén diamina, trietilamina y trimetilamina. Las sales metálicas típicas incluyen, por ejemplo, las sales de antimonio, estaño y hierro, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, octoato estannoso, y similares. Puede emplearse cualquier proporción catalítica de los catalizadores. Preferiblemente, se emplea como catalizador una mezcla de amina y sal metálica. El catalizador o mezcla de catalizadores, cualquiera que sea el caso, se emplea usualmente en una cantidad comprendida aproximadamente entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 1,5 y, preferiblemente, entre aproximadamente 0,075 y aproximadamente 0,50 por ciento en peso referido al peso del polialcohol.

En la preparación de los compuestos de poliuretano de la presente invención se prefiere emplear pequeñas



cantidades de un agente tensoactivo convencional a fin de
 mejorar más la estructura alveolar de la espuma de poliuretano. Típicos de tales agentes tensoactivos son los
 aceites y jabones de silicona, y los copolímeros en masa
 5 siloxano-oxialquileno. La Patente de los Estados Unidos
 Núm. 2.834.748 y T.H. Ferrigno, Rigid Plastic Foams (Nueva
 York: Reinhold Publishing Corp., 1.963), pág. 38-42, -
 describen diversos agentes tensoactivos que son útiles pa
 ra este propósito. Generalmente se emplean hasta 2 partes
 10 en peso del agente tensoactivo por cada 100 partes del po
 lialcohol.

Pueden emplearse diversos aditivos que sirven pa
 ra proporcionar diferentes propiedades, por ejemplo, car-
 gas tales como arcilla, sulfato cálcico, o puede añadirse
 15 fosfato amónico para rebajar el coste y mejorar propieda-
 des físicas. Pueden añadirse ingredientes tales como tin-
 tes para el color, y se pueden adicionar fibra de vidrio,
 asbesto, o fibras sintéticas para mejorar la resistencia.
 Asimismo, se pueden añadir plastificantes, desodorantes y
 20 anti-oxidantes.

En términos de un mayor detalle, en la práctica
 de esta invención, una mezcla de reacción formadora de es
 puma de poliuretano que comprende los ingredientes arriba
 descritos se lleva a una zona de reacción adecuada, por -
 25 ejemplo, vertiéndola en una cámara adecuada o en una cin-
 ta transportadora móvil en la que tiene lugar la reacción.
 La reacción de formación de la espuma es exotérmica, y no
 es necesario calor auxiliar para efectuar la reacción, aun
 que puede, por supuesto, emplearse. Una vez que los reac-
 30 tivos se han mezclado durante un período de tiempo compren



5 dido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 se--
gundos, se forma una emulsión o "crema". A medida que la
temperatura se eleva a consecuencia de la reacción, se -
desprenden burbujas de gas, que son causa de la formación
de un material con estructura de gel alveolar no curado -
que aumenta gradualmente de volumen.

10 Una vez que ha terminado la generación de burbu
jas gaseosas, cesa el crecimiento del material con estruc
tura de gel alveolar no curado. A partir de este momento
se emplean las etapas críticas mencionadas del procedi-
miento para producir composiciones de espuma densificadas
de acuerdo con la doctrina de esta invención.

15 La primera variable, que en adelante se designa
como "tiempo de aplastamiento", es el período de tiempo -
que transcurre entre la terminación del crecimiento de la
espuma sin curar y la primera aplicación de presión a la
espuma parcialmente curada para producir la trituración -
de la misma. En el procedimiento de esta invención, este
período de tiempo puede variar desde 0 hasta aproxima-
20 damente 10 minutos. Si bien se pueden producir espumas fle-
xibles densificadas de poliuretano inmediatamente después
de la terminación del crecimiento, las operaciones prácti-
cas dejan transcurrir un mínimo de 6 segundos aproxima-
mente antes del aplastamiento.

25 La segunda variable crítica es la temperatura -
del ambiente durante el tiempo de aplastamiento. Se ha en-
contrado que durante este período el material alveolar -
parcialmente curado debe mantenerse dentro de un interva-
lo crítico de temperatura ambiente que está relacionado -
30 con el tiempo de aplastamiento. Así, cuando el tiempo de



aplastamiento está comprendido entre aproximadamente 0 y
aproximadamente 2,5 minutos, se emplean temperaturas com-
prendidas entre aproximadamente 7º y aproximadamente 204º
C, y preferiblemente entre aproximadamente 7º y aproxima-
5 damente 93ºC. Se utilizan intervalos de temperatura más -
estrechos en los casos en que el material alveolar par-
cialmente curado se mantiene durante un tiempo de aplasta-
miento más prolongado. Así, cuando el intervalo de tiempo
está comprendido entre aproximadamente 2,5 y aproxima-
10 damente 5 minutos, se mantienen temperaturas comprendidas -
entre aproximadamente 7º y aproximadamente 93ºC, y de pre-
ferencia entre aproximadamente 7º y 38ºC, mientras que se
emplean temperaturas comprendidas entre aproximadamente -
7º y 43ºC, y de preferencia entre aproximadamente 7º y -
15 aproximadamente 29ºC cuando transcurren aproximadamente -
de 5 a 10 minutos antes de la aplicación de una fuerza de
compresión al material alveolar parcialmente curado. Si es
necesario, se emplean medios convencionales, tales como -
estufas y sistemas de refrigeración, para proporcionar -
20 las temperaturas deseadas.

En las operaciones comerciales, se prefiere par-
ticularmente operar en las condiciones del ambiente, y por
ello se emplean temperaturas que van desde aproximadamen-
te 21 hasta aproximadamente 43ºC en las mismas, mientras
25 que se mantiene cualquier tiempo de aplastamiento compren-
dido dentro del amplio intervalo que va desde 0 a 10 minu-
tos.

Al final del tiempo de aplastamiento, la espuma
de poliuretano parcialmente curada se comprime por cual-
30 quier medio adecuado, tal como rodillos, planchas, y simi-



lares.

El grado de deformación efectuado por la aplicación de la fuerza de compresión es también crítico para la práctica de esta invención. Es necesario comprimir el material alveolar parcialmente curado hasta un grado comprendido entre aproximadamente $2/3$ y $1/10$ de su espesor original después del crecimiento a fin de producir espumas bien densificadas. El grado deseado de compresión se consigue ajustando la abertura entre los medios de compresión.

La duración del aplastamiento y la temperatura de los medios de aplastamiento y del ambiente durante el aplastamiento no son críticas para la práctica de la invención que se describe aquí. Sin embargo, es evidente que las operaciones comerciales evitarán largas duraciones de aplastamiento por razones económicas.

Una vez que la espuma de poliuretano parcialmente curada se ha sometido a la presión de los medios de compresión, se retira la fuerza de compresión y se completa el curado del material comprimido. Si bien puede acelerarse el curado por aplicación de calor, no es necesario generalmente tal tratamiento, ya que la espuma puede curarse completamente en las condiciones ambientales. Así pues, se debe entender que la conclusión del curado puede llevarse a cabo con o sin el empleo de temperaturas elevadas, y que ambos medios están comprendidos en la etapa del procedimiento a que se hace referencia en la Memoria y en las reivindicaciones adjuntas al decir "se retira la fuerza de compresión y se completa el curado del material alveolar comprimido".



Después de la retirada de la fuerza de compresión y de la conclusión del curado, la espuma densificada puede recuperar una pequeña parte de la diferencia entre su altura y el margen de aplastamiento, dependiendo el grado de recuperación de las variables del procedimiento particulares. Por supuesto, una vez que la espuma ha sido densificada, es evidente que nunca recupera por completo sus dimensiones originales.

Como se ha indicado anteriormente, las espumas de poliuretano densificadas de esta invención pueden tener capas superior y/o inferior de espuma de poliuretano flexible menos densa. En un producto de este tipo, la porción densificada está constituida por celdillas aplastadas en dispersión uniforme; el producto total posee una geometría regular. Este tipo de producto es útil para ciertas aplicaciones tales como almohadillados, y puede desbastarse también para separar del mismo el material menos denso.

En los casos en que se desea disminuir o eliminar las capas exteriores de poliuretano de baja densidad del producto, pueden emplearse ciertas modificaciones de la formulación. Así, por ejemplo, se ha encontrado que el empleo de uno cualquiera de los agentes espumantes previamente descritos que contienen flúor produce una acusada disminución en el espesor de las capas exteriores de poliuretano de baja densidad.

En cambio, cuando se desea preparar colchones o cojines que tengan un núcleo densificado rodeado por una capa relativamente gruesa de espuma de poliuretano ligera, entonces se controlan las condiciones para permitir el au



5 mento del espesor de la capa exterior. Los colchones, por ejemplo, tienen preferiblemente un núcleo interno densificado de aproximadamente 10 centímetros, y una capa exterior ligera de un espesor aproximado de 2,5 centímetros - en las partes superior e inferior.

10 Cuando se producen de modo continuo láminas finas que tienen una capa exterior insignificante, prácticamente no es necesario desbastado alguno, y después del curado las láminas se pueden cortar en cualquier longitud - deseada. Similarmente, cuando se emplean para colchones - composiciones que tienen una capa exterior relativamente gruesa, es necesario un desbastado muy ligero de la capa exterior siempre que se controlen adecuadamente las condi
15 ciones del procedimiento, y únicamente es necesario cortar a la longitud deseada una vez que la composición se - ha curado por completo. No obstante, si se desea, puede - separarse la capa exterior menos densa cortándola, ciza- llándola o por un método similar, del núcleo densificado, el cual puede cortarse entonces en láminas u otras formas
20 deseadas, dependiendo del uso último de la espuma densifi cada.

25 Si se desea, la espuma flexible y densificada - de poliuretano de esta invención puede prepararse por car gas. Un procedimiento ilustrativo por cargas comprende in
30 troducir los ingredientes formadores de la espuma en un - recipiente convencional, dejar que la espuma complete su crecimiento, permitir que llegue a su fin el tiempo de tri turación mientras que se mantiene una temperatura ambiente dentro del intervalo crítico previamente descrito, sa- car el recipiente del material alveolar parcialmente cura



do, y aplicar después medios de compresión al mismo. La -
presión se aplica a la espuma por medio de planchas o ro-
dillos para comprimirla hasta entre aproximadamente 2/3 y
aproximadamente 1/10 de su volumen original, y luego se -
5 retira a fin de permitir que se complete la curación de -
la espuma comprimida.

No obstante, se prefiere, particularmente en las
operaciones comerciales, emplear un procedimiento conti-
nuo para la preparación de las espumas flexibles y densi-
10 ficadas de poliuretano de esta invención. A título de -
ejemplo, un procedimiento continuo comprende introducir -
los ingredientes formadores de espuma en un cabezal mez-
clador adecuado y llevar la mezcla resultante a un trans-
portador móvil que tiene medios adecuados para la reten-
15 ción lateral a fin de contener los reactivos líquidos. -
Los medios de retención lateral son necesarios hasta que
la espuma se gelifica lo suficiente para soportar su pro-
pio peso. A medida que progresa la reacción mientras que
la mezcla de reacción avanza a lo largo del transportador,
20 se forman burbujas en dicha mezcla, lo que produce un au-
mento de volumen y la formación de un gel poroso no cura-
do. Después que el gel poroso no curado se ha desplazado
a lo largo del transportador durante un tiempo de aplasta-
miento predeterminado y a una temperatura ambiente apro-
25 piada seleccionada de acuerdo con la doctrina de esta in-
vención, el material alveolar parcialmente curado resul-
tante se hace pasar entre 2 rodillos aplastadores girato-
rios como mínimo, u otros medios de compresión apropiados.
Pueden instalarse medios adecuados para cortar en tiras -
30 la espuma densificada de poliuretano en un punto más avan-



zado a lo largo del transportador.

Se pueden emplear diversas modificaciones del procedimiento mencionado sin desviarse del espíritu de esta invención. Por ejemplo, la composición densificada de uretano de esta invención se puede transformar en refuerzos para recubrimientos de suelos tales como felpudos, en baldosados, alfombras y similares vertiendo la mezcla de reacción directamente sobre el dorso de una pieza de recubrimiento de suelos que se mueve continuamente, y comprimiendo el material alveolar parcialmente curado resultante. La capa exterior de las composiciones de uretano porosas de baja densidad puede separarse por cortado o cizallado, pero si se desea, se puede retener como parte del refuerzo del recubrimiento para suelos.

Como se ha indicado arriba, las espumas flexibles y densificadas de poliuretano de esta invención tienen una gran variedad de aplicaciones. Así, por ejemplo, son particularmente valiosas en los siguientes campos: - plantillas y forros para zapatos; como refuerzo, bien sea como parte integral o como una capa separada, para baldosas para suelos compuestas de goma, asfalto, asbesto vinílico, linoleum, elastómero de polietileno clorado, etc.; refuerzo y almohadillado de alfombras, como parte integral o como capa separada, para alfombras o felpudos con inclusión de las de lana, nylon, algodón, rayón, acrilán, polipropileno, y otros tipos; colchones; cojines; y tapizado y construcción de muebles.

Por otra parte, son útiles para fabricación de juntas; aplicaciones de almohadillado de todos los tipos con inclusión de almohadillas para suelos para uso en ocu-



4

paciones que requireren prolongada permanencia en pié, apo-
yos amortiguadores para mesas o construcción de los mis-
mos, apoyos de pistones para instrumentos musicales (de -
lengüeta), y usos como material de embalaje para instru-
5 mentos delicados; aplicaciones para correas de transmision,
en particular donde es importante la resistencia química;
medios de filtración especiales; burletes anti-intemperie;
aisladores de vibraciones, con inclusión de bancadas de
motores; equipo para gimnasia; macillos para construcción
10 de pianos; llantas macizas para elevadores de horquilla,
etc.; sistemas de techado, con inclusión del empleo en es-
tratificados tales como con polietileno clorado; capas so-
porte para materiales de solado; refuerzos para materia-
les laminares para suelos como parte integral de la lámi-
15 na; almohadillado y revestimiento de cajas para instrumen-
tos delicados; y recubrimiento de cilindros industriales.

Otras aplicaciones adecuadas para las espumas -
flexibles y densificadas de poliuretano de esta invención
incluyen cabezas de martillo elastómeras; forros para cáp-
20 sulas de botellas; construcción de tableros de informa-
ción; juntas de cierre, tales como para bidones, pequeños
bidones y otros recipientes; peldaños de escalera resis-
tentes al desgaste y recubrimientos para suelos en luga-
res de circulación densa; amortiguadores de choque para -
25 embarcaderos y usos similares; borradores para pizarras;
exprimidores para diversas aplicaciones; escobillas lim-
pia-parabrisas; felpudos para puertas; láminas resisten-
tes al deslizamiento y al desgaste para recubrimiento in-
ferior de lámparas, accesorios para mesas de despacho, ja-
30 rrones, aparatos, etc.; cintas sensibles a la presión; al



4 mohadillado de platos giradiscos para fonógrafos; de pedales de automóviles; tacos de retroceso para armas de fuego; y amortiguamiento para automóviles.

5 Los ejemplos que siguen se presentan para ilustrar la invención más completamente sin intención alguna de constituir límites para la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLOS 1-3

10 Una máquina convencional para preparación de espuma de baja presión y de cuatro corrientes, capaz de verter formulaciones de espuma se cargó con un polialcohol -
15 poliéter (una mezcla de 15 partes de glicol oxipropilado, de peso molecular 2000, por cada 85 partes de glicerina -
20 oxialcoholada obtenida por oxipropilación de glicerina - hasta un peso molecular de 3700 seguida de la aplicación final de cinco moles de óxido de etileno), diisocianato -
de tolueno, agua, catalizadores, agente tensoactivo e hidrocarburo clorado. Se ajustó el caudal de alimentación -
para producir una formulación de espuma con los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican a continuación:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Mezcla de Polialcohol Poliéter	100
25	Trietilén Diamina	0,15
	Agente Tensoactivo de Silicona (General Electric SF1034) [®]	2,45
	Tricloromonofluorometano	10,0
	Octoato Estannoso	0,2
30	Agua	4,5



<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 105)	52,5

* Este agente tensoactivo de silicona es un copolímero en masa de un dimetil polisiloxano y un óxido de polialquile
5 no. El óxido de polialquileno es un copolímero lineal
orientado al azar, constituido por 50% en peso de óxido
de etileno y 50% en peso de óxido de propileno, terminado
con un grupo butoxi. El polisiloxano ramificado y cada
10 uno de los bloques de poliéter tienen un peso molecular
de 1500 a 1800.

Esta formulación de espuma, que tenía una densi-
dad de crecimiento libre de aproximadamente 0,016 kg. por
litro, se utilizó para preparar tres espumas, identifica-
15 das ulteriormente como Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamen-
te, de acuerdo con el procedimiento siguiente. La mezcla
de reacción se vertió desde la máquina de preparación de
la espuma a una caja cuadrada que tenía dimensiones late-
rales de 40 cm. y una altura de 20 cm. Una vez que apare-
20 cieron burbujas en la superficie de la espuma, indicando
con ello la terminación del crecimiento, se cortó la caja
y se sacó la espuma, cubriéndola con papel oscuro por en-
cima y por debajo. Esta operación requirió aproximadamen-
te 30 segundos; la temperatura del ambiente fué aproxima-
25 damente de 24°C. Después de dejar que la espuma permane-
ciese en estas condiciones durante 90 segundos adiciona-
les, se hizo pasar la muestra de espuma por rodillos de
aplastamiento giratorios ajustados a diversas separacio-
nes como se indica en la tabla siguiente.



Ejemplo	Altura de espuma antes del aplastamiento.	Separación entre Rodillos.	Altura de Espuma después del aplastamiento.	
5	1	23,8 cm.	7,5 cm.	9,37 cm.
	2	22,5 cm.	5,0 cm.	6,25 cm.
	3	22,5 cm.	2,5 cm.	3,75 cm.

Ejemplo	Espesor de la capa Densificada	Densidad de la Capa Densificada. (kg./lt.)	
10	1	6,88 cm.	0,045
	2	3,75 cm.	0,075
	3	1,27 cm.	0,174

15

EJEMPLOS 4-6

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 1-3 empleando los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican a continuación:

20	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
	Tricloromonofluorometano	20
	Agente Tensoactivo de Silicona de los Ejemplos 1-3	2,0
25	Octoato Estannoso	0,225
	Agua	4,0
	Trietilén Diamina	0,10
	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 101)	46,1
30		



4 M

Esta formulación de espuma, que tenía una densidad de crecimiento libre de aproximadamente 0,016 kg. - por litro, se utilizó para preparar tres espumas, que se identificaron como Ejemplos 4, 5, y 6, respectivamente. -
5 Cada una de las espumas, una vez que se hubo completado el crecimiento, se mantuvo a la temperatura ambiente (aproximadamente 24°C) durante un tiempo de aplastamiento de - 120, 75 y 45 segundos, respectivamente, antes de la aplicación de la fuerza de compresión. Los datos correspondientes a estos ejemplos se consignan en la tabla siguiente.

Ejemplo	Altura de Espuma Antes del aplastamiento.	Separación entre Rodillos.	Altura de Espuma Después de la Trituración.
15			
4	21,2 cm.	2,5 cm.	5,0 cm.
5	22,5 cm.	2,5 cm.	4,37 cm.
6	22,5 cm.	2,5 cm.	2,5 cm.

Ejemplo	Espesor de la Capa Densificada.	Densidad de la Capa Densificada (kg./lt.)
20		
4	15,6 mm.	0,147
5	15,6 mm.	0,160
25	6	7,8 mm. 0,146

EJEMPLOS 7-10

Se preparó una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican a continuación:



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
5	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 105)	49,8
	Octoato Estannoso	0,25
	Trietilén Diamina	0,10
	Agua	4,0
10	Agente Tensoactivo de Silicona (Dow Corning DC-190)*	1,5

* Este agente tensoactivo es un copolímero en bloque de un polidimetilsiloxano y una resina poliéter.

15

Se utilizó la formulación de espuma para preparar cuatro espumas, identificadas como Ejemplos 7, 8, 9, y 10, respectivamente. En el Ejemplo 7 se utilizó la formulación arriba identificada para preparar la espuma. En los Ejemplos 8, 9, y 10 se añadieron, respectivamente, cinco partes, diez partes y quince partes de tricloromono fluorometano a la formulación arriba identificada antes de formar la espuma. Se vertieron entonces las formulaciones de cada uno de los ejemplos 7-10 en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de aproximadamente 30 centímetros y una altura de aproximadamente 15 centímetros. Una vez terminado el crecimiento, se dejó transcurrir un tiempo de aplastamiento de 90 segundos (temperatura ambiente 24°C), y se aplastó entonces la espuma entre planchas en una prensa de mano ajustada con una abertura de aproxi

30



madamente 3,75 cm. Las espumas resultantes se midieron después en cuanto al espesor de la capa densificada y de las capas exteriores, y se analizaron en cuanto a densidad y resistencia. Los resultados se indican en la tabla siguiente.

	<u>Ejemplo</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Partes de tricloromonofluorometano		0	5	10	15
Densidad de crecimiento libre de la formulación, kg./lt.		0,024	0,0216	0,0192	0,0175
Capas No-densificadas, Espesor, mm.:					
Superior		4,76	7,94	7,94	6,35
Inferior		4,76	0	0	0
Total		9,52	7,94	7,94	6,35
Capa Densificada, Espesor, mm.		34,9	36,5	34,9	34,9
Altura de Muestra Total, mm.		44,5	44,5	42,9	41,3
Densidad de la Capa Densificada, kg./lt.		0,0865	0,0886	0,0906	0,0925
Factor Sac		5,66	5,79	5,93	5,84
Resistencia a la Tracción, kg./cm. ² , ASTM D 1564-59T, Secciones 53-58		4,1	3,7	3,9	4,5

EJEMPLOS 11-12

Dos formulaciones de espuma, similares cada una de ellas al Ejemplo 7, se utilizaron ambas para formar una espuma en una caja cuadrada que tenía dimensiones laterales de aproximadamente 45 cm. y una altura de aproximadamente 30 cm. Después de dejar que ambas espumas permaneciesen a 24°C durante 90 segundos una vez terminado



su crecimiento, se hicieron pasar a través de rodillos de aplastamiento. Cada una de las espumas originales tenía una altura de aproximadamente 30 centímetros antes del aplastamiento. Las espumas densificadas resultantes se identifican abajo como Ejemplos 11 y 12, respectivamente.

	<u>Detalle</u>	<u>Ejemplo 11</u>	<u>Ejemplo 12</u>
	Separación entre Rodillos:	7,5 cm.	9,1 cm.
10	Altura después del Aplastamiento:	9,8 cm.	12,5 cm.
	Espesor de la Capa Densificada:	7,5 cm.	10,0 cm.
	Densidad: Capas exteriores/capa densificada:	0,024:0,0784 Kg/lt.	0,024:0,051 Kg/lt.
15	Desviación para una Carga de Indentación del 25 por ciento:	90 g/cm ²	64,5 g/cm ²
	Factor Sac	6,0	5,0

EJEMPLO 13

20 Se empleó una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano similar a la del Ejemplo 7, para preparar una espuma de poliuretano densificada utilizando un tiempo de aplastamiento de 90 segundos. Durante el tiempo de aplastamiento se mantuvo una temperatura ambiente de aproximadamente 24°C, y el material alveolar parcialmente curado se aplastó desde una altura original de 25 12,5 cm. a 8,25 cm. La espuma de poliuretano densificada resultante tenía superficies lisas y uniformes y estaba constituida principalmente por espuma de poliuretano que 30 tenía una densidad de 0,030 kg./ por litro; la altura fi-



nal de la espuma después del curado fué de 8,25 centímetros.

EJEMPLOS 14-15

5 Se preparó una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican a continuación:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
10	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 105)	34,3
	Octoato Estannoso	0,20
	Trietilén Diamina	0,10
15	Agua	4,0
	Agente Tensoactivo de Silicona de los ejemplos 7-10	1,5

20 Esta formulación de espuma, que tenía una densidad de crecimiento libre de 0,024 kilogramos por litro, se utilizó para preparar dos espumas de poliuretano densificadas, identificadas como Ejemplos 14 y 15 respectivamente. Ambas espumas originales tenían una altura de aproximadamente 10 centímetros y se comprimieron hasta una altura de 2,5 centímetros. La espuma representada por el

25 Ejemplo 14 se aplastó 12 segundos después de terminado el crecimiento, mientras que se empleó un tiempo de aplastamiento de 6 segundos para preparar la espuma del Ejemplo 15. La temperatura del ambiente durante el tiempo de aplastamiento fué aproximadamente de 24°C para ambas espumas.

30 Se obtuvieron espumas de poliuretanos uniformemente densi



5 ficadas de calidad excelente. La espuma representada por el Ejemplo 14 tenía una densidad de 0,115 kilogramos por litro, mientras que la espuma del Ejemplo 15 tenía una densidad de 0,110 kilogramos por litro; ambas espumas tenían una altura final de 2,5 centímetros.

EJEMPLO 16

Se preparó una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano a partir de los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones:

10	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 15 2,6-, 20%; Índice, 105)	39,4
	Octoato Estannoso	0,20
	Trietilén Diamina	0,10
	Tricloromonofluorometano	20,0
	Agua	3
20	Agente Tensoactivo de Silicona de los Ejemplos 7-10	1,5

25 Siguiendo el procedimiento de los ejemplos anteriores, la mezcla resultante, que tenía una densidad de crecimiento libre de aproximadamente 0,0176 kilogramos por litro, se vertió y se permitió su crecimiento hasta una altura de 12,5 centímetros. Una vez completado el crecimiento, se introdujo la espuma en una estufa calentada a 43°C durante 10 minutos. Al final de este período, el material alveolar parcialmente curado se aplastó hasta una
30



altura de 12,7 mm. Después de retirar la fuerza de compresión, se obtuvo una espuma de poliuretano uniformemente densificada que tenía superficies planas y lisas, un espesor total de aproximadamente 12,7 mm. y una densidad de 0,154 kilogramos por litro.

EJEMPLO 17

Se empleó una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano similar a la del Ejemplo 16 para preparar una espuma de poliuretano densificada como se describe en los ejemplos anteriores. Durante el tiempo de aplastamiento de 2 minutos se mantuvo una temperatura ambiente de 20°C, y el material alveolar parcialmente curado resultante se comprimió desde una altura original de 12,5 centímetros a 3,17 centímetros. Se obtuvo una espuma de poliuretano uniformemente densificada que tenía una altura de 3,17 centímetros y una densidad de 0,070 kilogramos por litro.

EJEMPLO 18

Se preparó una formulación de espuma de poliuretano flexible, basada en poliéster, mezclando los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
25	Poliéster de ácido adípico, trimetilol propano y dietilén glicol (número de hidroxilo corregido, 45-52)	100
	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%)	53,5
	N-Etilmorfolina	2,0
	Agua	4,3
30	Oleato Amónico	1,5



4 MA

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
5	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 105)	49,5
	Octoato Estannoso	0,375
	Trietilén Diamina	0,1
10	Agente Tensoactivo de Silicona de los Ejemplos 7-10	2,0
	Agua	4,0
	Tricloromonofluorometano	30,0

15 La mezcla, que tenía una densidad de crecimiento libre de 0,014 kilogramos por litro, se vertió y dejó crecer hasta una altura de 15 centímetros. Se aplastó la espuma 110 segundos después de completarse el crecimiento hasta reducirla a 6,1 centímetros; la temperatura del ambiente durante el tiempo de aplastamiento fué aproximadamente de 24°C. Después de retirar la fuerza de compresión, se obtuvo una espuma de poliuretano uniformemente densificada que tenía una altura de aproximadamente 6,1 centímetros y una densidad de 0,027 kilogramos por litro.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-10

25 A fines de comparación, se prepararon espumas de poliuretano siguiendo las técnicas descritas en Mobay Chemical Co. Technical Information Bulletin TIB No. 38-F14, fechado en 25 de Noviembre de 1959; estos datos se consiguen en los Ejemplos Comparativos 1-10. En los casos en que se produjo densificación, las espumas tenían forma irregu-

30



lar, con bandas internas no-uniformes de espuma densificada. Se produjo también una espuma de poliuretano densificada de acuerdo con esta invención, empleando la misma formulación del Ejemplo Comparativo 4. En contraste, esta
5 espuma de poliuretano, descrita con detalle en el Ejemplo 20, era un material uniformemente densificado que tenía una geometría regular.

En el Ejemplo Comparativo 1, se preparó una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano a partir de los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
15	Diisocianato de Tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 110)	35
	Octoato Estannoso	0,5
	Etil Morfolina	0,5
	Trietilén Diamina	0,05
20	Agente Tensoactivo de Silicona (Union Carbide L-520; fluido de organo-silicona)	1,0
	Agua	2,9

En los Ejemplos Comparativos 2-4, se utilizaron los ingredientes y las proporciones del Ejemplo Comparativo 1, pero se varió el contenido en isocianato; así, se utilizaron 36,5 partes en peso de diisocianato de tolueno en el Ejemplo C-2, 38 partes en peso en el Ejemplo C-3, y 41 partes en peso en el Ejemplo C-4

El Ejemplo 20 se llevó a cabo empleando la mis-



ma formulación del Ejemplo C-4 y las condiciones de procedimiento de esta invención.

5 Empleado la formulación del Ejemplo C-3, el tiempo de aplastamiento se varió en los Ejemplos Comparativos 5-8.

En los Ejemplos Comparativos 9 y 10 se empleó una formulación idéntica a la formulación del Ejemplo 2C y del Ejemplo Comparativo 4, con la excepción de que se utilizaron 3,4 partes en peso de agua.

10 Las variables del procedimiento y las propiedades de las espumas de poliuretano resultantes se tabulan abajo:

15	Ejemplo	Tiempo de aplastamiento	Temperatura durante el tiempo de aplastamiento	Altura de espuma antes del aplastamiento
20	C-1	30 min.	66°C	6,3 cm.
	C-2	30 min.	66°C	6,3 cm.
	C-3	30 min.	66°C	6,3 cm.
	C-4	30 min.	66°C	6,3 cm.
	20	1,5 min.	43°C	6,3 cm.
25	C-5	12 min.	66°C	6,3 cm.
	C-6	20 min.	66°C	6,3 cm.
	C-7	30 min.	66°C	6,6 cm.
	C-8	60 min.	66°C	7,1 cm.
	C-9	17 min.	66°C	8,9 cm.
30	C-10	19 min.	66°C	8,9 cm.



Ejemplo	% de deformación	Altura de espuma después del aplastamiento	
5			
C-1	90	6,3 cm.	
C-2	90	3,3 - 6,1 cm.	
C-3	90	3,3 - 5,8 cm.	
C-4	90	3,0 - 5,3 cm.	
10	20	2,4 cm.	
C-5	90	2,8 - 4,3 cm.	
C-6	90	3,6 - 5,8 cm.	
C-7	90	4,6 - 6,6 cm.	
C-8	90	7,1 cm.	
15	C-9	75	8,6 cm.
C-10	95	4,8 - 6,9 cm.	

Ejemplo	Geometría de la espuma	Grado de Densificación	
20			
C-1	Bastante regular	Nulo	
25	C-2	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Apenas perceptible en la parte superior del material
C-3	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Densificado en el centro	
C-4	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Densificado con una banda dura en la parte superior	



Ejemplo	Geometría de la espuma	Grado de Densificación	
5	20	Uniforme; forma regular; superficies uniformes	Uniformemente densificado 0,083 kg./lt.
	C-5	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Altamente densificado
	C-6	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Altamente densificado
10	C-7	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Alguna densificación en la parte superior
	C-8	Bastante regular; superficies desiguales	Densificación nula
	C-9	Bastante regular; superficies desiguales	Nulo
15	C-10	Forma de pesa de gimnasia; superficies desiguales	Densificación en banda central

20 Para propósitos de comparación ulterior, se prepararon espumas de poliuretano altamente densificadas de acuerdo con las instrucciones de la Patente de Estados Unidos 3.125.617; estos materiales, descritos en los siguientes ejemplos comparativos, resultaron ser inadecuados para uso como almohadillado con felpudos.

EJEMPLO COMPARATIVO 11

25 Se prepararon 100 partes de un poliéster a partir de 2,5 moles de ácido adípico, 0,5 moles de ácido ftálico, y 4 moles de hexano triol. Se calentó el poliéster a 135°C, y se incorporaron 2,5 partes de 1,5-diisocianato de



naftaleno pulverizado. Se mezclaron a fondo los componentes hasta que el diisocianato había fundido por completo y la mezcla se había gelificado convirtiéndose en un sólido de color ámbar claro. Durante la gelificación, la temperatura se elevó desde 135°C a 175°C. Se dejó enfriar la mezcla sólida a 75°C y se agregaron una parte de agua y 0,5 partes de hexahidro dimetil anilina. Por haber solidificado la mezcla, no fué posible el mezclado y no se produjo formación de espuma; se obtuvo una masa resinosa sólida, rígida.

EJEMPLO COMPARATIVO 12

100 partes de un poliéster preparado a partir de 11 moles de etilén glicol y 10 moles de ácido adípico se calentaron a 140°C. Al poliéster calentado se añadieron veinticinco partes de 1,5-diisocianato de naftaleno, con mezclado intenso mientras fundía el diisocianato. Después de mezclar durante 10 segundos aproximadamente, se introdujeron 2 partes de un activador constituido por una parte de fenato sódico y 9 partes de ftalato de dibutilo. Después de mezclar una vez más durante 7 segundos aproximadamente, comenzó el procedimiento de formación de la espuma. Se obtuvo una espuma de poliuretano que tenía una densidad de crecimiento libre de 0,400 kilogramos por litro.

Con objeto de obtener una espuma que tuviese un volumen densificado de 0,400 kilogramos por litro, fué necesario calentar el poliéster a 175°C; en este procedimiento, se aplicó el contacto de presión tan pronto como había terminado la formación de espuma en el seno de los ingredientes.



EJEMPLO COMPARATIVO 13

El Ejemplo Comparativo 13 se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del Ejemplo Comparativo 12, excepto que el contacto de presión se aplicó inmediatamente después que los componentes del activador y del diisocianato se incorporaron al componente poliéster en el momento de la aparición de la espuma. El procedimiento de formación de la espuma se llevó a cabo en un molde cerrado - contra un contacto de presión estacionario; se obtuvo una espuma de poliuretano altamente densificada.

EJEMPLO COMPARATIVO 14

100 partes de poliéster descrito en el Ejemplo 1 se calentaron a 135°C y se agregaron 25 partes de diisocianato de p-fenileno. Los componentes se mezclaron íntimamente hasta que el diisocianato había fundido por completo; la mezcla gelificó inmediatamente, convirtiéndose en un sólido de color ámbar claro. En la gelificación, la temperatura de la mezcla se elevó desde 135°C a 180°C. Se dejó enfriar la mezcla sólida a 75°C. A 75°C, se añadieron una parte de agua y 0,5 partes del éster adípico de N-dietil amino etanol.

Por haber solidificado la mezcla, no fué posible mezclado alguno y no se produjo formación de espuma. Se obtuvo una masa resinosa rígida similar a la del Ejemplo Comparativo 11.

Con objeto de demostrar las propiedades excelentes de las espumas de poliuretano densificadas de esta invención, las espumas de los Ejemplos Comparativos 12 y 13, y una espuma de poliuretano que tenía una densidad de 0,094 kilogramos por litro producida de acuerdo con el pro



cedimiento de esta invención, se ensayaron para uso como -
almohadillado con felpudos. El equipo básico y el procedi-
miento seguidos en este ensayo se describen por H. Schie-
fer en "Wear Testing of Carpets", Research Paper, RP 1505,
5 Journal of Research of the NBS, Volumen 29, Nov. 1.942; -
se empleó una máquina NBS.

La espuma de poliuretano densificada se produjo
de acuerdo con el procedimiento de los Ejemplos 1-3; el -
caudal de alimentación de la máquina de formación de la -
10 espuma se ajustó para producir una formulación de espuma
con los siguientes ingredientes en las siguientes propor-
ciones:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
15	Glicerina Oxipropilada (peso molecular 3000)	100
	Diisocianato de tolueno (isómero 2,4-, 80%; isómero 2,6-, 20%; Índice, 105)	49,7
	Octoato estannoso	0,238
20	Trietilén deamina	0,075
	Agente Tensoactivo de Silicona de los Ejemplos 1-3	1,5
	Agua	4,0
25	Pasta Negra de Verona AU (pigmento de negro de humo dispersado en un plastificante polímero con grupos hidroxilo libres)	2,0

Esta formulación, que tenía una densidad de cre-
cimiento libre de 0,024 kilogramos por litro, se dejó cre-
30 cer hasta una altura de 62,5 centímetros. Empleando un -



tiempo de aplastamiento de 113 segundos, se hizo pasar la espuma de rodillos de aplastamiento que tenían una abertura de 10,5 centímetros. Se obtuvo una espuma de poliuretano densificada que tenía una altura de 16,3 centímetros y una densidad de 0,094 kilogramos por litro.

Resumiendo, la máquina de ensayo está compuesta de una mesa giratoria horizontal, provista de motor, operada a 80 rev./min., y una rueda vertical, que gira sobre la mesa giratoria, produciendo así una rodada de desgaste sobre el material que cubre la mesa giratoria. La rueda vertical gira a 56 r.p.m. y está cargada por un peso y una palanca para ejercer una presión de plancha de 191 kilogramos y una presión de frenado de 7,25 kilogramos. El ensayo se realizó en una sala con atmósfera controlada que tenía una temperatura de aproximadamente 24°C y una humedad relativa de aproximadamente 50%.

Se cortó un disco de 6,3 centímetros de espesor de la espuma densificada de poliuretano mencionada de esta invención, para cubrir la mesa giratoria. Tres discos circulares, de aproximadamente 8,7 centímetros de diámetro, se cortaron del gran disco en puntos equidistantes a lo largo de la rodada de desgaste propuesta. Dos de las aberturas se llenaron con discos de las espumas de los Ejemplos Comparativos 12 y 13, y una se tapó nuevamente con el disco de espuma de poliuretano que se había separado originalmente de la misma. Entonces, el gran disco que contenía las muestras a ensayar se colocó sobre la mesa giratoria y se cubrió con una alfombra de nylon Axminster que tenía un refuerzo de 2 cabos por centímetro. Después de 10.000 ciclos de la mesa giratoria, el examen visual



reveló que el material de los Ejemplos Comparativos 12 y 13 tenía estríos profundos y superficies extremadamente irregulares. Al contrario que estas muestras, la espuma de poliuretano densificada de esta invención presentó pocos signos de desgaste; la superficie que tenía una rodada de desgaste era todavía lisa al tacto.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 29 de Noviembre de 1.968, Nº 780.247, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 344.187 solicitada el 17 de Agosto de 1.967 por: "Un procedimiento para preparar una composición de uretano" en forma de una espuma flexible y densificada de poliuretano que tiene una densidad comprendida entre aproximadamente 0,024 y aproximadamente 0,240 kilogramos por litro, que comprenden: a) introducir una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano que tiene una densidad de crecimiento libre comprendida entre aproximadamente 0,013 y aproximadamente 0,064 kilogramos por litro en una zona de reacción y dejar crecer la mezcla, formándose así un material alveolar parcialmente curado;



b) aplicar una fuerza de compresión al material alveolar parcialmente curado al cabo de un período de tiempo comprendido entre 0 y aproximadamente 10 minutos después de terminado el crecimiento, a fin de c) reducir el volumen del material alveolar parcialmente curado hasta que quede comprendido entre aproximadamente $2/3$ y aproximadamente $1/10$ de su volumen original; y d) retirar la fuerza de compresión y completar el curado del material alveolar comprimido, con la condición de que en los casos en que el período de tiempo entre la terminación del crecimiento y la aplicación de la fuerza de compresión está comprendido entre 0 y aproximadamente 2,5 minutos, el material alveolar parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 7° y aproximadamente 20°C durante dicho período; en los casos en que dicho período de tiempo está comprendido entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 5 minutos, el material alveolar parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 7° y aproximadamente 93°C durante dicho período; y en los casos en que dicho período de tiempo está comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10 minutos, el material alveolar parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 7° y 43°C durante dicho período.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se produce una espuma flexible y densificada de poliuretano que tiene una densidad comprendida entre aproximadamente 0,024 y aproximadamente 0,160 kilogramos por litro.



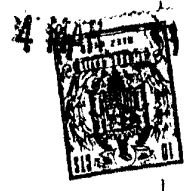
3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el material alveolar parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 7º y aproximadamente 93ºC cuando el período de tiempo comprendido entre la terminación del crecimiento y la ampliación de la fuerza de compresión está comprendido entre 0 y 2,5 minutos; 7º y aproximadamente 38ºC cuando dicho período de tiempo está comprendido entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 5 minutos; y 7º y aproximadamente 29ºC cuando dicho período de tiempo está comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10 minutos.

4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la fuerza de compresión se aplica al material alveolar parcialmente curado en un período de tiempo comprendido entre 0 y aproximadamente 10 minutos después de la terminación del crecimiento, y en el que dicho material alveolar parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 21º y aproximadamente 43ºC durante dicho período.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el polialcohol empleado en la preparación de dicha mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano es un polialcohol poliéter.

6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque dicho polialcohol poliéter es un alcohol polivalente oxialcoholado que tiene un peso molecular comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 10.000.

7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque dicho polialcohol poliéter es glicerina oxi-



propilada.

5 8.- Mejoras según la reivindicación 5, caracte-
rizadas porque el agente espumante empleado en la prepa-
ración de dicha mezcla de reacción formadora de espuma -
de poliuretano es agua.

10 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracte-
rizadas porque el catalizador de reacción empleado en la
preparación de dicha mezcla de reacción formadora de es-
puma de poliuretano es una mezcla de una amina y una sal,
estannosa.

15 10.- Mejoras según la reivindicación 5, caracte-
rizadas porque el agente espumante empleado en la pre-
paración de dicha mezcla de reacción formadora de espuma
de poliuretano es una mezcla de agua y un agente espuman-
te orgánico.

20 11.- Mejoras según la reivindicación 10, caracte-
rizadas porque el catalizador de reacción empleado en la
preparación de dicha mezcla de reacción formadora de es-
puma de poliuretano es una mezcla de una amina y una sal
estannosa.

25 12.- Mejoras según la reivindicación 1, caracte-
rizadas porque dicha mezcla de reacción formadora de es-
puma de poliuretano comprende glicerina oxipropilada que
tiene un peso molecular comprendido en el intervalo que -
va desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente -
6.000, diisocianato de tolueno, agua y una mezcla de una
amina y una sal estannosa.

30 13.- Mejoras según la reivindicación 1, que com-
prenden: a) llevar continuamente una mezcla de reacción
formadora de espuma de poliuretano que tiene una densidad

- 4 MAR



de crecimiento libre comprendida entre aproximadamente -
0,013 y aproximadamente 0,064 kilogramos por litro a una
zona móvil de reacción que tiene medios laterales de re-
tención y permitir el crecimiento de la mezcla, con lo -
5 que se forma un material alveolar parcialmente curado; -
b) llevar dicho material alveolar parcialmente curado a
medios de compresión al cabo de un período de tiempo com-
prendido entre 0 y aproximadamente 10 minutos después de
la terminación del crecimiento; a fin de c) reducir el -
10 volumen del material alveolar parcialmente curado hasta -
dejarlo comprendido entre aproximadamente $2/3$ y aproxima-
damente $1/10$ de su volumen original, y d) retirar dicho
material alveolar de dichos medios de compresión y comple-
tar el curado del material alveolar comprimido, con la -
15 condición de que cuando el período de tiempo entre la ter-
minación del crecimiento y la aplicación de la fuerza de
compresión está comprendido entre 0 y aproximadamente 2,5
minutos, el material alveolar parcialmente curado se man-
tiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproxi-
20 madamente 7° y aproximadamente 204°C durante dicho perio-
do; cuando dicho período de tiempo está comprendido entre
aproximadamente 2,5 y aproximadamente 5 minutos, el mate-
rial alveolar parcialmente curado se mantiene a una tempe-
ratura ambiente comprendida entre aproximadamente 7° y -
25 aproximadamente 93°C durante dicho período; y cuando di-
cho período de tiempo está comprendido entre aproximadamen-
te 5 y aproximadamente 10 minutos, el material alveolar -
parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente
comprendida entre aproximadamente 7° y 38°C durante dicho
30 período.



14.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque se produce una espuma de poliuretano flexible y densificada que tiene una densidad comprendida entre aproximadamente 0,024 y aproximadamente 0,160 kilogramos por litro.

15.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque la fuerza de compresión se aplica al material alveolar parcialmente curado al cabo de un período de tiempo comprendido entre 0 y aproximadamente 10 minutos después de la terminación del crecimiento, y en el que dicho material alveolar parcialmente curado se mantiene a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 21° y aproximadamente 43°C durante dicho período.

16.- Mejoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque el polialcohol empleado en la preparación de dicha mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano es un polialcohol poliéter.

17.- Mejoras según la reivindicación 16, caracterizadas porque dicho polialcohol poliéter es un alcohol polivalente oxialcoholado que tiene un peso molecular comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 10.000.

18.- Mejoras según la reivindicación 17, caracterizadas porque dicho polialcohol poliéter es glicerina oxipropilada.

19.- Mejoras según la reivindicación 16, caracterizadas porque el agente espumante empleado en la preparación de dicha mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano es agua.

20.- Mejoras según la reivindicación 19, caracterizadas porque el catalizador de reacción empleado en -



la preparación de dicha mezcla de reacción formadora de -
espuma de poliuretano es una mezcla de una amina y una -
sal estannosa.

5 21.- Mejoras según la reivindicación 15, caracte-
rizadas porque dicha mezcla de reacción formadora de es-
puma de poliuretano comprende glicerina oxipropilada que
tiene un peso molecular comprendido en el intervalo que -
va desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 6.000.
10 diisocianato de tolueno, agua y una mezcla de una amina y
una sal estannosa.

22.- Mejoras introducidas en el objeto de la Pa-
tente Principal Nº 344.187 solicitada el 17 de Agosto de
1.967, por: "Un procedimiento para preparar una composi-
ción de uretano".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 MAR. 1969

Alonso de Eizola
[Handwritten signature]