

372777

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

P.- 43.023

1231/69  
Expiration délai  
prioritaire  
25-X-69

**Memoria descriptiva**

1969

22 OCT. 1969

372777

**para solicitar** PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

**a nombre de** DEKACHIMIE

**entidad / de nacionalidad** sociedad anónima francesa

**con domicilio en** 25, Boulevard de l'Amiral Bruix, París  
(Sena), Francia

**por:** "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESPUMAS FLEXI-  
BLES DE POLIURETANO"

(Clase Internacional C08g).

18.10.69

- 1 -



El invento tiene como objeto un nuevo procedimiento para la obtención de espumas flexibles de poliuretano autoextinguibles. El invento concierne igualmente a las espumas flexibles obtenidas por tal procedimiento, así como a los artículos fabricados a partir de tales espumas.

Es bien conocido para el técnico en la materia que es posible realizar masas celulares elastómeras por reacción de un poliisocianato con un compuesto polifuncional, cuyas funciones contienen átomos de hidrógeno activos que reaccionan con las funciones isocianato. Se encuentran entre los poliisocianatos, generalmente utilizados para este fin, el 4,4'-metiléndifenil diisocianato, los poliaril poliisocianatos y el toluen diisocianato.

Los compuestos polifuncionales que poseen hidrógeno móviles u activos pueden ser polialcoholes primarios o secundarios (poliésteres o poliéteres), poliaminas, ureas eventualmente sustituidas, agua, etc. La reacción puede ser llevada a cabo en presencia o no de catalizadores, de agentes de expansión y/o de agentes tensioactivos.

Las masas polímeras celulares así obtenidas son elásticas y sirven en general para la confección de artículos industriales tales como colchones, cojines, etc., destinados al amueblado o a la confección de asientos en la industria del automóvil, de los ferrocarriles, de la marina o de la aviación.

El principal defecto de estas espumas flexibles es su carácter inflamable que impide su empleo en todas las aplicaciones para las cuales las normas de seguridad imponen la autoextinguibilidad o la ininflamabilidad de los materiales empleados.

372777

22 OCT 1969



Para remediar este grave defecto, ya se ha propuesto utilizar agentes ignifugadores y/o polialcoholes de un tipo particular, que contienen frecuentemente átomos de halógeno, o bien fósforo, azufre, etc.

5                   Estos procedimientos conocidos presentan el inconveniente de disminuir las características físicas de las espumas obtenidas y de conducir con bastante frecuencia a una resistencia a la combustión que varía con el envejecimiento de la espuma.

10                   Por otra parte, los compuestos volátiles formados en el curso de la combustión de estas espumas presentan un elevado grado de toxicidad, que no carece de peligro para el usuario.

15                   El invento tiene como objeto un procedimiento que permite obtener espumas flexibles de poliuretano autoextinguibles o ininflamables, al mismo tiempo que elimina los inconvenientes de la técnica anterior, tal como se han recordado brevemente en lo que antecede.

20                   El invento concierne, por lo tanto, a un procedimiento para la obtención de espumas flexibles de poliuretano a partir de una mezcla de reacción que contiene al menos un poliisocianato y un compuesto polifuncional con átomos de hidrógeno activos, tales como un polialcohol, eventualmente en presencia de aminas, agua, agentes de expansión y/o agentes tensioactivos, consistiendo dicho procedimiento fundamentalmente en conferir a dicha mezcla de reacción un grado de acidez, expresado en peso de ácido clorhídrico, comprendido entre 0,1 y 1000 partes en peso por millón (ppm) de dicha mezcla.

30                   El procedimiento del invento consiste por lo tan

18.10.69

- 3 - 372777

to en emplear un medio de reacción suficientemente ácido para que la masa polímera obtenida sea muy termoplástica. En estas condiciones, el calor necesario para la fusión y para la descomposición de la espuma es superior al producido por su propia combustión. La espuma no se quema o  
5 al menos se extingue a partir del momento en que se la retira de la llama. Ella es en este caso autoextinguible.

El grado de acidez necesario se obtiene por introducción en la masa de reacción de compuestos con reacción  
10 ácida, antes o durante la reacción de polimerización.

Por razones de comodidad, es preferible acidificar uno de los componentes que sirven para la elaboración de la espuma antes de mezclar los diversos ingredientes que provocan la reacción de espumado.

Es juicioso, en particular, escoger el componente isocianato para aportar el grado de acidez necesario para lo que precisa el invento.  
15

Hay que hacer observar que ciertas formulaciones, ya propuestas en la técnica anterior para la obtención de  
20 espumas rígidas de poliuretano, contienen ácidos. En tales formulaciones para espumas rígidas, la función del ácido es la de impedir la formación de enlaces transversales o reticulaciones. Por ejemplo, se conoce un procedimiento de fabricación de espumas rígidas a partir de poliéteres de  
25 alcoholes C<sub>6</sub> con empleo de un polímero previo, en el cual se utiliza cloruro de benzoilo para impedir la reticulación del polímero previo. A este respecto, el artículo de H.L. HEISS, F.P. COMBS, P.G. GEMEINHARDT, J.H. SAUNDERS y E.E. HARDY "Influence of Acids and Bases on the preparation of  
30 urethane polymers", publicado en la revista "Industrial



and Engineering Chemistry" (Ed. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY) volumen 51, número 8 (1959) página 929, describe la supresión de la reticulación en los poliuretanos bajo la influencia de compuestos con reacción ácida.

5                   En otros casos, se utilizan ácidos o anhídridos de ácidos en calidad de constituyentes de las composiciones de poliuretano en cantidades relativamente importantes en la mezcla de base. Por ejemplo, se conocen composiciones de poliuretano que contienen un ácido carboxílico  
10           alifático y un copolímero de polisiloxano constituido por polioxialcoholeno-polisiloxano. Ciertos ácidos, tales como los ácidos málico, cítrico, tartárico, o nitrilotriacético se han empleado también, en condiciones particulares de la técnica anterior, a saber en composiciones de  
15           poliuretano obtenidas con catalizadores de estaño.

                  En el estado actual de la documentación disponible, no se ha encontrado la descripción de formulaciones para espumas flexibles de poliuretano que presenten la acidez requerida por el invento con vistas a obtener la resistencia a la combustión.  
20

                  Tal como se ha mencionado precedentemente para la puesta en práctica del procedimiento del invento, la acidez, expresada en peso de ácido clorhídrico, debe estar comprendida entre 0 y 1000 partes en peso por millón del  
25           total de la masa de reacción.

                  Los mejores resultados se alcanzan con grados de acidez que varían entre 10 y 200 ppm con relación a la totalidad de los materiales utilizados.

                  Los compuestos utilizados para conferir la acidez  
30           a la mezcla de reacción pueden ser ácidos minerales u orgá-

22 OCT 1969



nicos, cloruros de ácido, anhídridos de ácido, o cualquier otro producto susceptible de presentar una reacción ácida cuando es puesto en contacto con uno de los materiales o con el conjunto de los materiales que entran en la composición de la espuma.

5

Se obtienen muy buenos resultados con los cloruros de ácidos orgánicos que se pueden introducir bajo forma de mezclas previas con el componente isocianato. Se utiliza preferentemente el cloruro de benzoilo por razones de facilidad de utilización.

10

El poliisocianato utilizado podrá ser cualquier isocianato polifuncional tal como 4,4'-metilen-difenil isocianato, un poliaril poliisocianato, toluen diisocianato, etc., o la mezcla de varios de ellos.

15

Preferentemente, se utilizará el toluén-diisocianato.

Los compuestos polifuncionales que tienen hidrógenos móviles podrán ser cualesquiera polialcoholes o poliaminas generalmente utilizadas para la fabricación industrial de las espumas de poliuretano.

20

Preferentemente, se utilizarán trioles de peso molecular comprendido entre 3000 y 6000, terminados en los extremos de las cadenas por funciones alcoholes primarios.

Las cantidades de agua que intervienen en las fórmulas estarán comprendidas entre 0 y 4% en peso de la masa de reacción. Eventualmente, se podrá disminuir la densidad de las espumas obtenidas utilizando un agente de expansión tal como cloruro de metileno, triclorofluorometano, etc., en proporciones que pueden variar de 0 a 30% en peso total de los productos empleados.

30

372777



Los catalizadores utilizados serán, de una manera de por sí conocida, aminas terciarias y/o derivados estannosos orgánicos.

5 El invento es ilustrado, sin estar limitado por ellos, por los ejemplos siguientes, en los cuales, salvo indicación en contrario, las partes están expresadas en peso.

10 Ejemplo 1.- A título de polialcohol P, se utiliza un triol obtenido por condensación de óxido de propileno con trimetilolpropano. Al final de la reacción, se reemplaza el óxido de propileno por el óxido de etileno de manera que se obtienen grupos OH primarios en los extremos de las cadenas. El peso molecular medio de este polirol es de 4500.

15 Se prepara entonces la mezcla A siguiente:

Poliol P	100 partes
Agua	1,5 partes
Trietiléndiamina	0,5 partes

Se realiza la mezcla B:

20

Toluen diisocianato bruto que contiene 43% en peso de grupos NCO	100 partes
Cloruro de benzoilo	0,1 partes

25 A 100 partes de la mezcla A se añaden con rapidez 26 partes de la mezcla B.

Por medio de un agitador eléctrico conhélice, de laboratorio, se mezcla durante 10 segundos la masa de reacción.

30 Al cabo de 15 segundos, la reacción de espumado comienza. Se vierte entonces la masa de reacción en una

**372777**



5 caja. La reacción continúa durante 2 minutos, al cabo de los cuales la espuma cesa de desarrollarse. Después de 15 minutos, es posible manipular la espuma obtenida y la polimerización puede ser considerada como prácticamente terminada.

El material celular obtenido tiene una densidad de 50 g por litro. Puesta por encima de una llama según el ensayo ASTM D 1692 59 T, no se quema.

Ejemplo II..- Se prepara la mezcla C siguiente:

10	Poliol P según el ejemplo I	100 partes
	Agua	2 partes
	Trietilendiamina	0,75 partes
	Triclorofluorometano	12 partes

Se realiza la mezcla D:

15	Toluen diisocianato bruto que contiene 38% en peso de grupos NCO	100 partes
	Acido clorhídrico puro	0,02 partes

20 Igual que en el Ejemplo I, a 100 g de la mezcla C se añaden 31 g de la mezcla D. Después de enérgica agitación, se vierte la masa de reacción en una caja. La reacción comienza después de 25 segundos y la espuma cesa de crecer al cabo de 3 minutos. La espuma puede ser manipulada después de 17 minutos.

25 La densidad obtenida es de 27 g por litro. Esta espuma se quema con mucha dificultad y se extingue desde el momento en que se la retira de la llama. Ella es auto-extinguible según la norma ASTM D 1692 59 T.

30 Ejemplo III..- El modo de trabajo es el mismo que para los ejemplos precedentes.

372777



Se prepara la mezcla E siguiente:

	Poliol P según el Ejemplo I	100 partes
	Agua	1,7 partes
	Urea	1,7 partes
5	Trietanol amina	0,5 partes
	Trietilen diamina	0,8 partes
	Acido acético puro cristalizabile	0,3 partes

10 A 100 g de mezcla E se añaden 43,5 g de toluén diisocianato bruto que contiene 43% en peso de funciones NCO. Se agita energicamente y se vierte en una caja. La reacción comienza al cabo de 13 segundos y prosigue durante 175 segundos. La espuma obtenida es manipulable después de 17 minutos. Ensayada según la norma ASTM antes citada, no se quema.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 25 de Octubre de 1.968, bajo el número PV 171.462, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

#### REIVINDICACIONES

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

30 1.- Procedimiento para la obtención de espumas flexibles de poliuretano a partir de una mezcla de reacción

372777

18.10.69

22 OCT 20 1969



que contiene al menos un poliisocianato y un compuesto polifuncional con átomos de hidrógeno activos, tal como un polialcohol, eventualmente en presencia de aminas, agua, agentes de expansión y/o agentes tensioactivos, estando caracterizado dicho procedimiento por que se confiere a dicha mezcla de reacción un grado de acidez, expresado en peso de ácido clorhídrico, comprendido entre 0,1 y 1000 partes en peso por millón (ppm) de dicha mezcla.

5  
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidez de la mezcla de reacción está comprendida entre 10 y 200 ppm en peso de la totalidad de los materiales empleados.

15  
3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que se confiere la acidez a la mezcla de reacción realizando la reacción en presencia de al menos un compuesto que tenga reacciones ácidas, o dando origen a compuestos con reacción ácida durante la reacción de espumado.

20  
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, a título de productos que permiten conferir la acidez a la mezcla de reacción, se utilizan ácidos minerales u orgánicos, así como sus anhídridos o sus cloruros.

25  
5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, a título de productos con reacción ácida, se utiliza cloruro de benzoilo.

30  
6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se introducen los productos con reacción ácida en la masa de reacción en cualquier momento de su elaboración, ya sea aisladamente, ya sea en

forma de mezcla previa con uno cualquiera de sus constituyentes.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los productos con reacción ácida son mezclados previamente con el componente poliisocianato.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que, de una manera de por sí conocida, el poliisocianato utilizado es 4,4'-metileno difenil isocianato, un poliaril poliisocianato, tolueno diisocianato o una mezcla de varios de ellos.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que, de una manera de por sí conocida, el poliisocianato es el tolueno diisocianato.

15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que, de una manera de por sí conocida, los compuestos polifuncionales que reaccionan con el poliisocianato son polialcoholes, poliaminas o ureas, eventualmente sustituidas.

20 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la cantidad de agua utilizada para el espumado varía entre 0 y 4% en peso del total de la masa de reacción.

25 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, de una manera de por sí conocida, la reacción se conduce en presencia de agentes de expansión tales como cloruro de metileno o triclorofluorometano.

30 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que, de una manera de por sí co-

22 OCT 1969

nocida, se utilizan aminas terciarias o derivados orgánicos estannosos para catalizar la reacción de espumado.

14.- Procedimiento para la obtención de espumas flexibles de poliuretano.

5 Tal y como se ha descrito en La Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 OCT. 1969

Madrid,

10

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

372777