

P.- 42.962

GT-486

372987

29 OCT. 1969

**Memoria descriptiva**

SECCIÓN TÉCNICA  
CLASIFICACIÓN P. C.  
CLASE C-08  
SUBCLASE G



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en One General Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA FORMAR UNA ESTRUCTURA DE ESPUMA DE POLIURETANO NO RIGIDA"

(Clase Internacional C08g)

22.10.69.



29 OCT 1969

Esta invención se refiere al uso de arildiami  
nas sustituidas, tales como metilen-bis-ortocloroanilina,  
con un polímero de injerto que contiene una pluralidad de  
grupos hidroxilo de un monómero etilénico en un polímero  
de esqueleto de poliol en la formulación utilizada para  
5 producir una espuma de poliuretano a fin de producir es-  
tructuras de espuma flexibles y semi-flexibles que tienen  
propiedades satisfactorias de resistencia a la tracción,  
resistencia al desgarramiento, de carga y de alargamien-  
to, y que tienen también una película integral a la que  
10 pueden aplicarse recubrimientos o acabados superficiales  
y que no pierde su color por exposición a la luz ultravio-  
leta.

Los plásticos y espumas de poliuretano han ex  
15 perimentado un crecimiento fantástico en cuanto a las can-  
tidades de dichos materiales que se utilizan en el comer-  
cio para un número de propósitos que aumenta continuamen-  
te. Los poliuretanos pueden variar en lo que se refiere a  
la espuma y al resto de sus propiedades desde plásticos  
20 tenaces y duros hasta espumas de muy poco peso por altera-  
ción de los componentes de las mezclas utilizadas para  
formar el poliuretano. Fundamentalmente, tales productos  
se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato con com-  
puestos que tienen una pluralidad de grupos que contienen  
25 uno o más átomos de hidrógeno lábiles, tales como grupos  
amino, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, etcétera. La  
reacción puede ser acelerada por catalizadores que promue-  
ven la reacción de formación de la espuma de poliuretano.  
El material activo que contiene hidrógeno es ordinariamen-  
30 te un poliol o un compuesto polihidroxilado equivalente,

22.10.69.

- 2 - 372987



o una mezcla que comprende una proporción importante de tal material. En el caso en que las espumas son el producto final deseado, se incorpora a la mezcla de formación del poliuretano una pequeña cantidad de agua y/o un neuma  
5 tógeno orgánico, es decir, un agente de hinchamiento, tal como un hidrocarburo fluorado. Las composiciones que producen la espuma pueden incorporar también un estabilizador de la espuma, y se utilizan en la actualidad convencionalmente para este propósito copolímeros en bloque de  
10 silicona.

La presente invención concierne a productos de poliuretano que son del tipo de espuma. La espuma de poliuretano puede ser en términos generales del tipo de poros abiertos o de poros cerrados, y puede ser flexible,  
15 semi-rígida o rígida. Las nuevas mejoras que se describen en esta Memoria se refieren a espumas que son de poros abiertos o cerrados y que son flexibles o semi-rígidas, esto es, no se refieren al tipo de espumas rígidas.

Se pueden emplear tres técnicas básicas para la producción de espumas de poliuretano, a saber, un sistema de prepolímero completo, un sistema de cuasi-prepolímero y un sistema de una sola operación (compárese con la Patente de Estados Unidos 3.044.971). Las nuevas mejoras  
20 aquí descritas pueden aplicarse a cualquiera de estos sistemas diferentes de producción de espuma de poliuretano.  
25

Las espumas de poliuretano se producen frecuentemente en grandes piezas de las cuales se cortan porciones de tamaño y forma adecuados, p. ej., un taco rectangular para el asiento de un sofá o silla tapizados. Por otra  
30 parte, es posible colar un material formador de espuma en  
22.10.69.

372987



un molde de forma adecuada de tal manera que la estructura de la espuma, una vez adquirida su forma final y curada posea una forma compleja que no pudiera haberse obtenido fácilmente por cortado a partir de un bloque de gran tamaño, p. ej., almohadillados amortiguadores de choques, apoyabrazos de sillones, y apoyos para la cabeza para automóviles, así como productos conformados especiales similares. Frecuentemente es ventajoso que estas estructuras de espuma modeladas posean una película o piel externa tenaz para proteger al cuerpo principal de la espuma y/o para dar a la estructura de la espuma un aspecto atractivo. Una película de este tipo puede crearse sobre la espuma por pulverización u otro procedimiento de recubrimiento de los productos de la espuma con una composición adecuada formadora de película. Como alternativa, se ha creado una tal película o piel externa sobre espumas de poliuretano cubriendo la superficie interior de un molde de forma adecuada en el interior del cual se moldea por colada el material formador de la espuma con un líquido o pasta de material plástico no formador de espuma. En tal caso, cuando la composición formadora de la espuma se cuele en el molde y forma la espuma en contacto con el recubrimiento depositado sobre la superficie del molde, se obtiene una estructura de espuma con una película integral. Otro método de formación de la espuma con una película consiste en modelar un vaciado de una lámina de plástico vinílico modificado hasta darle la forma deseada, y verter luego en su interior el material formador de la espuma. Todavía otro método consiste en recubrir una pieza de espuma previamente moldeada con un recubrimiento de plastisol de resina

30  
22.10.69.



vinílica y fundir después el plastisol sobre la pieza de espuma.

La presente invención está relacionada específicamente con estructuras de espuma de poliuretano que poseen una película integral, pero que se producen por un procedimiento diferente y que tienen ciertas propiedades o características que no se han podido conseguir hasta ahora en las estructuras de espuma con película integral.

Cualquiera que sea el método de producción de una superficie de película sobre una pieza moldeada de espuma, son generalmente necesarios acabados finales o recubrimientos que cubren la película para su aceptación por el usuario final. Por ejemplo, tales acabados o recubrimientos proporcionan el color de igualación para efectos artísticos de interiores, y dan un brillo, duración y resistencia al frotamiento adecuados, así como otras características necesarias para la utilización final. Evidentemente, constituye una gran desventaja para la pieza de espuma moldeada el hecho de que tales acabados o recubrimientos superficiales pierdan su color cuando el producto final se expone a la luz ultravioleta, particularmente cuando es preciso que se mantenga la uniformidad de color entre piezas del interior de un vehículo, ya que tal alteración o pérdida del color se hace visible inmediatamente.

Pueden obtenerse estructuras de espuma de poliuretano con una película integral sin necesidad de aplicar una composición formadora de película al molde de conformación antes de fundir por colada la composición formadora de la espuma (compárese Patente de Estados Unidos 3.099.516). Se ha conseguido esto ajustando la temperatura.

30  
22.10.69.

2900



ra de la superficie de moldeo relativa a la mezcla formadora de la espuma. En una modificación ulterior, se añade a la mezcla formadora de la espuma una diamina aromática que tiene grupos hidrógeno activos además de otros grupos

5 que moderan la reacción de la diamina con los otros constituyentes de la mezcla productora de la espuma, especialmente grupos metoxi y halógeno, p. ej., metilen-bis-ortocloroanilina (compárese Patente Francesa Núm. 983.926).

En tales operaciones, el espesor y otras características

10 de la película integral formada sobre la estructura de espuma resultante están controlados en cierto grado por la temperatura del molde en el momento de la colada del material formador del molde, de tal manera que la película integral puede variar desde un recubrimiento muy delgado de poca

15 resistencia hasta una película relativamente gruesa separada del cuerpo central de espuma de poco peso por una zona intermedia de espuma densa.

El método de producción de estructuras de espuma de poliuretano con película integral utilizando diaminas aromáticas lleva consigo ciertas desventajas. Por

20 una parte, la presencia de las diaminas aromáticas en las espumas es causa de la decoloración de cualesquiera recubrimientos o acabados finales y de un amarilleamiento más rápido de la estructura de espuma por exposición a la luz

25 ultravioleta. En segundo lugar, a medida que se disminuye la densidad de la espuma por adición de cantidades mayores de neumatógeno orgánico, la película integral existente sobre la estructura de la espuma tiende a presentar picaduras que van en perjuicio del aspecto de la estructura y

30 hacen difícil la aplicación de recubrimientos o acabados

22.10.69.

372987



finales decorativos.

Se conoce también en las técnicas de producción de estructuras de poliuretano el uso de polímeros de injerto de un monómero etilénico sobre un esqueleto de polioliol como material de hidrógeno activo empleando en la reacción de formación del poliuretano para crear el polímero final (véase Patente de los Estados Unidos número 3.383.351). Como ejemplo, dicho descubrimiento anterior propone para uso como componente de polioliol de una composición formadora de poliuretano, un polímero de injerto preparado polimerizando un material insaturado, p. ej., estireno o un éster acrílico, sobre un poli(propileno éter diol) terminado con radicales hidroxilo. Sin embargo, cuando se utiliza una tal formulación de poliuretano para producir estructuras de espuma, da lugar a productos que presentan una débil resistencia al desgarramiento y alargamientos deficientes, p. ej., resistencias al desgarramiento comprendidas entre 0,27 y 0,36 kilogramos por centímetro y alargamientos de 70 a 100% aproximadamente.

El objeto principal de esta invención es la provisión de nuevas formas de estructuras de espuma de poliuretano con películas integrales. Otros objetos incluyen la provisión de:

1. Productos de espuma de poliuretano con película integral que, cuando se recubren o acaban, presentan poca o ninguna alteración del color por exposición a la luz ultravioleta.

2. Tales estructuras de espuma en las cuales la parte predominante tiene una densidad comprendida aproximadamente entre 64 y 224 gramos por litro, y que están



relativamente exentas de picaduras en la película integral.

5 3. Métodos por los cuales puede reducirse la proporción de diaminas aromáticas utilizada en la formación de estructuras de espuma de poliuretano con película integral sin efectos adversos sobre la película integral.

4. Nuevos métodos de formación de estructuras de espuma de poliuretano no rígidas con película integral.

10 5. Nuevas composiciones para la producción de estructuras de espuma de poliuretano que comprenden una combinación de aril diamina y polímero de injerto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo de un monómero etilénico sobre un polímero de esqueleto de poliol.

15 6. Información sobre la manera de mejorar métodos de formación de estructuras no rígidas de espuma de poliuretano para mejorar las características de color, y las propiedades de resistencia al desgarramiento y alargamiento.

20 Otros objetos y campos ulteriores de aplicabilidad de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada que se dará más adelante en esta Memoria.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

25 Estos objetos se consiguen en su mayor parte modificando las composiciones convencionales para la formación de estructuras de espuma de poliuretano incluyendo en tales composiciones una combinación de una aril diamina y un polímero de injerto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo de un monómero insaturado sobre un polímero de esqueleto de poliol.

30  
22.10.69.

372987

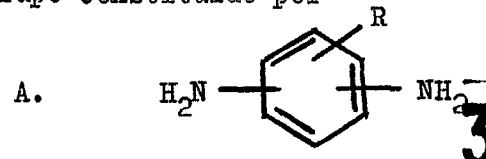


Se logran además los objetos por medio de la formación de una estructura de espuma de poliuretano con composiciones que contienen la combinación antes mencionada de diamina y polímero de injerto calentando la composición, antes de colarla en un molde, a una temperatura controlada comprendida aproximadamente entre 10 y 85°C, y colando la mezcla calentada de polímero en un molde que tiene una temperatura ajustada a un valor predeterminado comprendido aproximadamente entre 5 y 85°C.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la formación de estructuras de poliuretano no rígidas con una película integral y caracterizadas por el hecho de que el color de los recubrimientos o acabados superficiales no se altera prácticamente por exposición a la luz ultravioleta, por una resistencia al desgarramiento satisfactoria y por un alargamiento asimismo satisfactorio, comprende la siguiente combinación de etapas:

- (a) producir una mezcla de polímero de poliuretano que contiene:
  - (1) un poliisocianato orgánico,
  - (2) un neumatógeno orgánico,
  - (3) un poliol poliéter o poliol poliéster que tiene un peso molecular medio comprendido aproximadamente entre 400 y 10.000,
  - (4) un catalizador de formación de poliuretano,
  - (5) un copolímero en bloque de silicona,
  - (6) como mínimo una aril diamina seleccionada del grupo constituido por

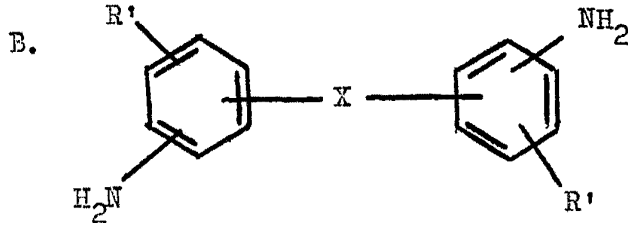
30  
22.10.69.



372987



donde R es halógeno o metoxi,

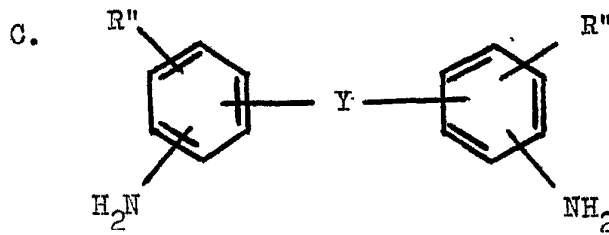


5

donde X es Cl a ClO alcoholeno, oxígeno,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$  o un

enlace que une los dos anillos aromáticos y donde R' es hidrógeno, halógeno (Br, Cl, F ó I) o metoxi, siendo como mínimo uno de los sustituyentes R' halógeno o metoxi,

10



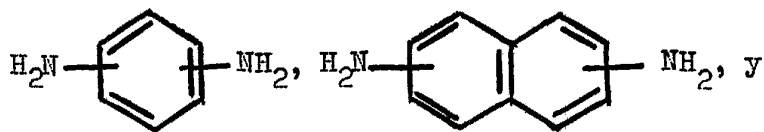
15

donde Y es tio, politio, seleno, poliseleno, telurio o politelurio y donde R'' es hidrógeno, halógeno (Br, Cl, F ó I) o metoxi, y

20

D. una mezcla de, como mínimo, una aril diamina de dicho grupo de A, B y C y hasta 50% en moles de dicha mezcla de, como mínimo, una aril diamina seleccionada del grupo constituido por

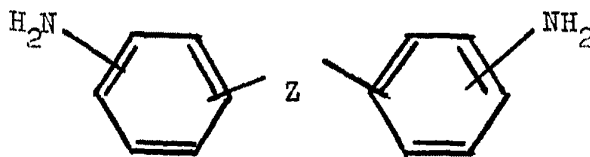
25



30

22.10.69.

372987



donde Z es

5

Cl a ClO, alcoholeno, oxígeno,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  ó el enlace que

que une los dos anillos aromáticos,

5  
10  
15  
20  
25

(7) un polímero de injerto que contiene una plurali-  
dad de grupos hidroxilo de un monómero etilénico sobre un  
polímero de esqueleto de poliol, teniendo dicho polímero  
de injerto un peso molecular medio comprendido aproxima-  
mente entre 400 y 15.000,

(b) calentar dicha mezcla de polímero a una tempera-  
tura comprendida aproximadamente entre 10 y 85°C,

(c) colar la mezcla de polímero calentada en un mol-  
de que tiene una temperatura ajustada a un valor  
predeterminado comprendido aproximadamente entre  
5 y 85°C,

(d) dejar que la mezcla de polímero colada se convier-  
ta en espuma en el molde,

(e) dejar que la espuma permanezca a la temperatura  
ambiente de la espuma durante 5 a 30 minutos apro-  
ximadamente, o calentar el molde y la espuma en  
él contenida durante 3 a 15 minutos aproxima-  
mente a una temperatura comprendida aproxima-  
mente entre 100°C y 135°C, después que la espuma  
contenida en el molde haya alcanzado su altura  
máxima, y

(f) retirar del molde la estructura de espuma curada  
resultante de la etapa "e".

30  
22.10.69.



Utilizando los métodos mejorados de la invención, es posible producir estructuras de espuma de poliuretano no rígidas que tienen una película integral sustancialmente exenta de picaduras, una resistencia al desgarro de aproximadamente 1,43 kg/cm y un alargamiento de 200% como mínimo. Tales estructuras comprenderán el producto de reacción de:

- (a) un poliisocianato orgánico,
- (b) un polímero de injerto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo de un monómero etilénico sobre un esqueleto de poliol,
- y
- (c) una aril diamina o mezcla de aril diaminas como se ha indicado arriba.

Ventajosamente, los moldes en los cuales se cuele la mezcla de polímero son metálicos, y el molde se calienta previamente antes de colar en el mismo la mezcla de polímero. Las estructuras de espuma que pueden obtenerse de esta manera o de acuerdo con otras realizaciones preferidas de la invención tienen una película integral externa, la cual puede ser gruesa o delgada dependiendo de que se haya utilizado un molde caliente o frío, generalmente de 0,1 a 1,5 mm aproximadamente y con una densidad comprendida aproximadamente entre 640 y 960 gramos/litro, una capa delgada intermedia adyacente a la película integral, de hasta 2 mm aproximadamente de espesor, con una densidad comprendida aproximadamente entre 320 y 640 gramos/litro, y una masa principal de espuma flexible o semiflexible de una densidad comprendida aproximadamente entre 64 y 224 gramos/litro.

2900



Ventajosamente, como polímero de injerto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo se utiliza un producto de reacción de un monómero vinílico seleccionado del grupo constituido por acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo con un poliol de polioxiálquileno que tiene un peso molecular medio de 400 como mínimo. Preferiblemente, la composición que produce la espuma contiene también un hidrocarburo fluorado como neumatógeno orgánico.

De las diversas aril diaminas utilizables en el procedimiento, los resultados más ventajosos se obtienen utilizando alquilen-bis-cloroanilinas.

Los detalles que siguen de operaciones de acuerdo con la invención y los datos que se presentan, ilustran ulteriormente los principios y la práctica de la invención para los expertos en la técnica. En estos ejemplos numerados y a lo largo de todo el resto de la Memoria descriptiva y de las reivindicaciones de la misma, todas las partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique lo contrario.

La cantidad de la aril diamina utilizada depende en parte de su peso molecular y de la cantidad de polioles utilizada en la mezcla productora de la espuma. En general, la proporción de tal componente amínico más el componente hidroxílico total a componente de isocianato se ajustará para dar una relación de -NCO a (-OH más -NH<sub>2</sub>) comprendida aproximadamente entre 0,85:1 y 1,2:1. Preferiblemente, se utiliza una cantidad de la aril diamina tal que aproximadamente un 3 a un 35% en peso del poliuretano resulte de la reacción del isocianato con el com-

30  
22.10.69.



ponente amínico y aproximadamente un 65 a un 97% en peso  
resulte de la reacción del isocianato con el componente  
hidroxílico.

5 Un segundo componente esencial para uso en la  
producción de las nuevas estructuras de espuma es un polí-  
mero de injerto que contiene una pluralidad de grupos hi-  
droxilo de un monómero insaturado sobre un polímero de es-  
queleto de poliol. Se ha encontrado que el copolímero de  
10 injerto produce varios resultados excepcionales, a saber,  
contribuye a la formación de la película integral y elimi-  
na la alteración del color de los recubrimientos superfi-  
ciales de las estructuras de espuma por exposición a la  
luz ultravioleta. Existe también un efecto cooperativo en-  
15 tre la aril diamina y el poliol polímero de injerto. Así,  
sin la aril diamina, la estructura de espuma posee una  
débil resistencia al desgarramiento y un alargamiento de-  
ficiente.

Los polioles polímeros de injerto que pueden  
utilizarse en la invención son conocidos. A medida que  
20 avanza la tecnología, es probable que se desarrollen nue-  
vos materiales equivalentes que sean también utilizables.  
Utilizando la información que se proporciona aquí, será  
posible para los expertos en la técnica determinar median-  
te unos cuantos ensayos preliminares si un determinado ma-  
25 terial comprendido dentro la clase de los que se han des-  
crito es o no adecuado para producir estructuras de espu-  
ma comprendidas dentro del alcance de la invención.

Ejemplos de composiciones adecuadas de polio-  
les polímeros de injerto, y de sus métodos de preparación,  
pueden encontrarse en las Patentes de los Estados Unidos  
30  
22.10.69.



Núms. 3.294.711, 3.304.278 y 3.383.351, cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia. Estas composiciones de poliol de injerto pueden contener pequeñas cantidades de homopolímero de poliol y de homopolímero vinílico o de copolímero vinílico si se utilizó más de un monómero vinílico durante la polimerización de injerto.

En la formación de los mejores polioles polímeros de injerto para uso en la invención se utilizan monómeros de tipo acrílico. Un grupo preferido de monómeros son acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo. Otro tipo de clase preferida de monómero vinílico son las vinil-lactamas, p. ej., la 1-vinil-2-pirrolidona (véase Patente de los Estados Unidos Núm. 3.053.801).

Los polioles polímeros de injerto son productos obtenidos por polimerización o copolimerización de monómeros olefínicamente insaturados mientras se encuentran disueltos o están en contacto con un poliol. Son ejemplos de tales polioles un éter de polialquileno o un poliéster que contengan una pluralidad de grupos hidroxilo. El producto obtenido por polimerización de los monómeros vinílicos en contacto con el poliol es en parte un injerto del monómero etilénico sobre el esqueleto de poliol. Puede contener algo de homopolímero del compuesto etilénico así como algo de poliol no injertado.

El peso molecular de los polioles depende en gran medida del producto final deseado. El peso molecular óptimo depende del número de grupos que contienen hidrógeno activo, siendo mayor cuando el número de tales grupos se aumenta debido a que las longitudes de las cadenas ramificadas entre tales grupos son más cortas para un peso

22.10.69.

230



molecular dado. Para las espumas no rígidas de la invención, el peso molecular de los trioles es por lo general superior a 400, y preferiblemente está comprendido entre 600 y 7500. No obstante, pueden emplearse pesos moleculares mayores. Cuando el número de grupos hidroxilo es mayor de tres, se hace uso de un aumento en el peso molecular mínimo del poliol por encima de 500 para proporcionar una separación equivalente de los grupos hidroxilo.

Los poliéteres pueden ser polímeros lineales tales como poli(glicol-éter de propileno) o condensados mixtos de óxido de propileno y óxido de butileno, éter alilglicídico, etcétera, que tienen solamente dos grupos hidroxilo, o bien pueden ser polioles de cadena ramificada que tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo, tales, por ejemplo, como los aductos de óxido de propileno u otro óxido monómero polimerizable o mezcla de los mismos con un alcohol polivalente, tal como glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritrita, sorbita, y análogos, o con un compuesto tal como etilendiamina, o bien pueden ser aductos mixtos de polietileno-óxido de propileno con los alcoholes polivalentes que tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo. Pueden emplearse también mezclas de polioles.

Si bien se prefieren poliéteres para la polimerización de monómeros vinílicos en contacto con ellos, pueden obtenerse algunas de las ventajas de la presente invención cuando el poliol es un poliéster tal como el producto de la reacción entre el ácido adípico o el ácido sebácico y etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, y análogos. Pueden emplearse también aceites hidroxilados tales como el aceite de

30  
22.10.69.



ricino y el aceite de resina. El poliéster es preferible-  
 mente saturado, pero poliésteres ligeramente insaturados  
 tales como los preparados por un procedimiento en el que  
 ácidos saturados tales como los ácidos adípico, ftálico,  
 5 y análogos, se sustituyen en una pequeña parte (menos del  
 25%) por un ácido insaturado tal como los ácidos maleico  
 o fumárico. El componente del glicol puede ser también in-  
 saturado, como por ejemplo, el éter monoalílico del tri-  
 metilolpropano o el 2-butendiol-1,4.

10 Los poliéteres empleados en la preparación del  
 producto de polimerización mixto con un monómero o monóme-  
 ros vinílicos pueden ser también insaturados si se desea;  
 como por ejemplo, el poliéter preparado condensando poli  
 (dihidroxi butadieno) con etileno propilenglicol, los dio  
 15 les preparados copolimerizando óxido de propileno con un  
 óxido insaturado de olefina tal como el monóxido de buta-  
 dieno, el éter alilglicidílico, el éter crotilglicidílico,  
 etc. El poliol puede ser también un alcohol divalente tal  
 como un poli(dihidroxi butadieno) de peso molecular supe-  
 20 rior a 500. Pueden utilizarse también mezclas de los po-  
 lioles anteriores. Cuando se utilizan polioles insatura-  
 dos, debe tenerse precaución a fin de que el material no  
 se reticule en tal grado que no sea líquido a una tempera-  
 tura de reacción adecuada o no sea soluble.

25 Uno cualquiera o más de los polioles anteriores  
 puede utilizarse como esqueleto para que se injerte sobre  
 el mismo un polímero de un compuesto vinílico por polime-  
 rización del compuesto vinílico o monómero vinílico en  
 mezcla con dicho poliol. Los compuestos vinílicos preferi-  
 30 dos tienen uno de sus dobles enlaces olefínicos activado

22.10.69.



290

por tener en relación conjugada con el mismo otros dobles enlaces tales como los que están presentes en grupos carbonilo, núcleos de benceno o grupos nitrilo. Pueden utilizarse también compuestos vinílicos polimerizables tales como acetato de vinilo, los cuales no tienen dobles enlaces conjugados, pero tienen grupos éster o grupos polares.

Ejemplos de monómeros insaturados para la formación de injertos sobre polioles y/o para la polimerización en mezcla con dichos polioles, además de los preferidos que se han mencionado arriba, son otros monómeros de tipo acrílico, p. ej., ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-hexilo, dimetacrilato de glicol, y análogos, ésteres vinílicos, p. ej., acetato de vinilo y propionato de vinilo; pudiendo emplearse asimismo estireno, butadieno, y alfa metil estireno.

En la preparación del producto de interpolimerización de monómero polimerizable y polioliol, el monómero se mezcla con el polioliol, por ejemplo, el éter de polialcohol, en presencia de un iniciador de polimerización adecuado, que puede ser un catalizador productor de radicales libres tal como peróxidos o persales tales como peróxido de hidrógeno, persulfato sódico, persulfato potásico, perborato potásico, etc., peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzóilo, peróxido de dicumilo, peróxido de butilo terciario, hidroperóxido de butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario, y análogos. Son también adecuados otros catalizadores formadores de radicales li-

30  
22.10.69.



bres tales como el a,a'-azobisisobutironitrilo.

Los bien conocidos sistemas rédox de polimeri-  
zación tales como aquéllos en los cuales un metal de tran-  
sición tal como las sales ferrosas, una sal de cobalto  
5 tal como el cobalti-nitrito potásico, etc., puede utili-  
zarse también en combinación con el peróxido y/o un agen-  
te reductor adecuado que puede ser una amina o incluso  
los grupos hidroxilo en exceso de los propios polioles,  
pueden actuar como reductores. Tales sistemas incluyen  
10 aquéllos en los que se utilizan sales cuprosas en conjun-  
ción con hidrato de hidrazina, etc. Sales de titanio tri-  
valente en combinación con aminas, tales como por ejemplo  
hidroxil-aminas, son también excelentes iniciadores de la  
polimerización de compuestos vinílicos tales como acril-  
15 nitrilo en presencia de los polioles. Son útiles las téc-  
nicas de radiación para la iniciación de la polimerización.

Los polioles polímeros de injerto pueden pre-  
pararse también polimerizando en condiciones suficiente-  
mente anhidras uno o más de los monómeros olefínicos (pre-  
20 feriblemente monocolefínicos) en presencia de un cataliza-  
dor iónico. En tales sistemas, el catalizador iónico, tal  
como un metal alcalino, por ejemplo, potasio, se hace  
reaccionar con poli(alcoholenglicol) (que incluye genéri-  
camente los poli(alcoholenpolioles)) y se añade después  
25 al sistema el monómero. El metal alcalino forma al pare-  
cer un enlace de tipo alcoholato con unos cuantos de los  
grupos hidroxilo del poliol.

El monómero vinílico se polimeriza usualmente  
en el poliol con agitación o batido continuos. Si se de-  
sea, puede estar presente un disolvente tanto para el po-  
30  
22.10.69.

2900



5      liol como para el monómero vinílico, pero ello no es necesario. En algunos casos puede ser deseable, a fin de acelerar la polimerización, añadir una pequeña cantidad de agente tensoactivo o un jabón y algo de agua, de tal manera que la polimerización transcurra en forma de emulsión.

10      El monómero vinílico que se hace reaccionar en mezcla con el polioliol, preferiblemente tiene menos de 10 átomos de carbono alifáticos, y tiene, también preferiblemente, grupos -CN ó -CO-. Cuando el porcentaje de monómero referido a polioliol es aproximadamente de 5%, la mejora en la espuma es muy evidente. Una proporción tan importante como el 50% del polioliol injertado puede estar  
15      constituida por unidades de monómero insaturado polimerizadas. Preferiblemente, el polioliol de injerto tiene un peso molecular medio comprendido entre aproximadamente 400 y 6500.

Ejemplo 1

20      Se preparó una estructura de espuma de poliuretano con película integral, con una densidad de la masa predominante de la espuma de aproximadamente 136 gramos/litro, utilizando las siguientes composiciones:

372987

22.10.69.

298



Porción A

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Polioxipropilen-triol de p. mol. 3000, terminado parcialmente en hidroxilo	
5	primario	100
	Copolímero en bloque de dimetilen siloxano y óxido de alcoholeno, "L-540"	0,002
	Trietilen diamina (1,4-diaza- $\overline{2,2,2}$ bici- clooctano) (0,5 partes de la diamina	0,5
10	en solución en 1 parte de dipropilén glicol, Dabco 33IV)	
	Dilaurato de dibutil estaño "D22"	0,2
	Metilen-bis-ortocloroanilina "MOCA"	20

Porción B

15	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Prepolímero de un poliol polímero de injerto y una mezcla 80/20 de isómeros de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno	97,5
20	Triclorofluorometano, "Freon 11"	18

Se preparó el prepolímero calentando una mez-  
cla de 100 partes del poliol polímero de injerto y 41 par-  
tes de la mezcla de diisocianatos de tolueno durante 2  
25 horas a 75-80°C, y enfriando después a la temperatura am-  
biente (20-22°C). El polímero de injerto se había obteni-  
do previamente polimerizando acrilonitrilo en contacto con  
polioxipropilen-triol de P. Mol. 3000 para dar un polímero  
de injerto que contenía 20% de nitrilo acrílico. (Poliol  
30 Niox 3145 de P. Mol. aproximado 3600, número de OH aproxi

22.10.69.

**372987**

2900



madamente  $45 \pm 1$ ).

Para su utilización, se preparó la porción A fundiendo el producto "MOCA" y mezclándolo con los otros ingredientes. La porción B se preparó mezclando el prepolímero y el hidrocarburo fluorado. A continuación se mezclaron mecánicamente las porciones A y B, y se colaron en un molde metálico que se había precalentado a  $65^{\circ}\text{C}$ . Una vez que la espuma resultante hubo alcanzado toda su altura (aproximadamente en 3 minutos), se introdujo el molde en una estufa calentada a  $115^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos para curar la espuma. Se retiraron seguidamente de la estufa el molde y su contenido, y antes de que se hubiesen enfriado por debajo de los  $90^{\circ}\text{C}$  se extrajo del molde la estructura de espuma.

La estructura de espuma tenía una película integral de un espesor aproximado de 0,1 mm, con una densidad de 800 g/lt aproximadamente; una capa delgada intermedia de 0,2 mm de espesor aproximado que tenía una densidad de 450 g/lt aproximadamente; y un cuerpo central predominante de espuma de una densidad aproximada de 136 g/lt.

La estructura de espuma se recubrió en una sección con una laca de poliuretano que contenía  $\text{TiO}_2$  como pigmento y se recubrió por encima con una laca de poliuretano transparente (sin pigmentar). Otra sección de la estructura de la espuma se recubrió con una pintura de polietileno clorosulfonado que contenía  $\text{TiO}_2$  como pigmento y se recubrió luego por encima con un copolímero transparente de cloruro de vinilo-acetato de vinilo. Cuando se expuso a la luz ultravioleta durante 100 horas en un "Fa-

30  
22.10.69.



deometer", no se produjo alteración alguna del color de los recubrimientos superiores.

Una estructura de espuma moldeada similar con película integral que no contenía el poliál polímero de injerto de acrilonitrilo, exhibió una alteración acusada del color de los recubrimientos superiores por exposición a la luz UV durante 100 horas.

### Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la formación de una estructura de espuma con película integral moldeada, utilizando un sistema de los denominados "en un solo paso".

Se prepararon las siguientes composiciones formadoras de espuma:

		<u>Porción A</u>	
	<u>Ingrediente</u>		<u>Partes</u>
15	Polímero -		
	Injerto de acrilonitrilo (20%) sobre poli(triol éter de propileno) (p. mol. aproximado 3000, terminado parcialmente en sus extremos por óxido de etileno)		100
20	"L-540" (véase Ejemplo 1)		0,002
	"33IV" " "		0,5
	"D22" " "		0,2
25	"MOCA" " "		20

		<u>Porción B</u>	
	<u>Ingrediente</u>		<u>Partes</u>
	Diisocianato de toluileno		20
	"Freón 11" (Véase Ejemplo 1)		9

30  
22.10.69.

La porción A se calentó a 302°C, y la porción

372907

290011984

B a 232°C. Estas porciones se mezclaron después mecánicamente y se colaron inmediatamente en un molde metálico calentado a 552°C. Se dejó luego que la mezcla colada se elevase hasta alcanzar la altura final de la espuma (aproximadamente 3 minutos), en cuyo momento se curó la estructura de espuma y se extrajo del molde como en el Ejemplo 1. Se obtuvo una estructura de espuma con película integral, útil como apoyabrazos para automóviles.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la estabilidad contra la alteración o pérdida del color de acabados superficiales por envejecimiento y exposición a la luz UV de artículos de espuma con película integral fabricados de acuerdo con la invención.

Se preparó un grupo de diez artículos de espuma de control, fundiendo por colada en un molde una mezcla formadora de espuma de los siguientes ingredientes:

Porción A

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
20	Aducto de óxido de propileno con un triol terminado parcialmente con óxido de etileno de p.mol. 6500 (que se puede adquirir comercialmente como SF-6500)	100
25	"MOCA" (Véase Ejemplo 1)	20
	"33LV" " "	0,5
	Octoato estannoso	0,2

Porción B

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Prepolímero A493	46,5

372987

30  
22.10.69.



Copolímero en bloque de silicona 0,2  
 ("L540")  
 "Freón 11" 20,0

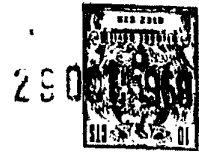
5 Las porciones A y B se mezclaron homogéneamente a la temperatura ambiente (25°C) y se colaron inmediatamente en un molde metálico calentado a 40°C. Se dejó que la mezcla colada se elevase hasta alcanzar la altura total de la espuma, en cuyo momento la estructura de espuma se curó y desmoldeó como en el Ejemplo 1.

10 El prepolímero A493 se formó mezclando 82 partes de diisocianato de toluileno y 100 partes de un poliol que tenía un p.mol. de 4500, el cual era un aducto de óxido de propileno con un triol parcialmente terminado con óxido de etileno durante su fabricación.

15 Se obtuvo un artículo de espuma moldeado que tenía una película integral. Se cubrió ésta con un recubrimiento delgado de un acabado superficial formado por los siguientes ingredientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
20	Prepolímero F	100
	Acetato-butirato de celulosa con	
	1,5-2,5% de grupos OH	10
	1,4-butano diol (anhidro)	2
	Pigmento - dióxido de titanio	10
25	Disolvente -metil-etil-cetona 50%, tolueno 10%, y metil-isobutil-cetona 40%	100

30 Se preparó el prepolímero F de tal manera que contuviese grupos -NCO libres mezclando en una relación 2:1 diisocianato de hexametileno y un poliéster terminado en hidroxilo de butileno-1,4-diol y ácido adípico que te-  
 22.10.69.



nía un peso molecular de 1000 aproximadamente. Acabados o recubrimientos finales similares que pueden emplearse con resultados efectivos se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 3.311.527 y 3.328.225.

5 Se preparó un segundo grupo de diez artículos de espuma con película integral de los mismos tamaño y forma que el grupo de control, pero utilizando las mejoras de la presente invención, colando en el mismo molde metálico en iguales condiciones las siguientes mezclas:

10 Porción A

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
"SF-6500"	50
Polímero de injerto A487	50
"MOCA"	20
15 "33LV"	1,5
Octoato estannoso	0,2

Porción B

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
Los mismos que en las mezclas de control	

20 Se preparó el polímero de injerto A487 polimerizando 15 partes de nitrilo acrílico en contacto con 85 partes de poliol "SF-6500" y 0,5 partes de peróxido de benzoílo a 80°C durante 24 horas (véase Patente de los Estados Unidos Núm. 3.294.711).

25 El segundo grupo de artículos de espuma se recubrió con el mismo acabado superficial de igual manera que el grupo de control. A continuación, se sometieron ambos grupos a un ensayo de envejecimiento acelerado durante 200 horas en un "Tadometer". En la totalidad de los artículos del grupo de control, el recubrimiento de acabado

30  
22.10.69.



superficial se oscureció intensamente y exhibió un amarilleamiento acusado. Por el contrario, los artículos del segundo grupo no presentaron amarilleamiento alguno, y sólo se oscurecieron ligeramente. Conforme a ello, el segundo grupo de artículos de espuma presentó propiedades de envejecimiento notablemente mejores y una estabilidad mejorada a la luz UV del recubrimiento de acabado superficial sobre la película integral.

Ejemplo 4

Una formulación general para un sistema de prepolímero destinado a la preparación de una estructura de espuma de poliuretano con película integral de acuerdo con el nuevo método es:

Porción A

15	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	a. Polioli de polioxialcoholeno de P.Mol. 400-7500, terminado desde un mínimo del 15% hasta en su totalidad por hidroxilos primarios	70-95
20	b. Aril diamina como se ha definido anteriormente en esta Memoria, preferiblemente metilen-bis-anilina sustituida con halo- o metoxi-	5-30
25	c. Aceites de dimetilsiloxano o copolímeros en bloque de dimetilsiloxanos y óxidos de alcoholeno	0,001-2,0
	d. Catalizador de amina terciaria	0,1-5,0
	e. Catalizador metálico, p.ej., dilaurato de dibutil estaño, etc.	0,0-2,0

22.10.69.

290



Porción B

Ingrediente

Partes

- 5 a. Prepolímero de uretano de diisocianatos y poliol de polioxialcohileno injertado con compuestos vinílicos con P.Mol. entre 400-7500 que contiene de 5 a 50% de componente de injerto vinílico (Véase Nota abajo)
- 10 b. Neumatógeno orgánico, p.ej., triclorofluorometano, etc. 5-30

Nota.- La Porción B, ingrediente A, se utiliza en una cantidad tal que cuando se mezclan las Porciones A y B, la mezcla tenga una relación de -NCO a (-OH más -NH<sub>2</sub>) comprendida entre 0,85 y 1,2 a 1,0.

15 El mezclado y utilización de tales formulaciones podría ser como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

Una formulación general para un sistema de espuma de uretano prepolímero de semi-tipo de película integral de acuerdo con la invención es:

20

Porción A

25 a. Polioxialcohileno-dioles, trioles, tetroles, etc., parcialmente (como mínimo un 15%) o totalmente terminados con hidroxilos primarios, injertados con compuestos vinílicos, con un peso molecular comprendido entre 400 y 7500, que contienen de 5% a 50% del polímero vinílico.

b., c., d., y e. Igual que en el Ejemplo 4.

Porción B

a. y b. Igual que en el Ejemplo 4.

30  
22.10.69.

372987



Las porciones A y B deben mezclarse para dar una proporción de  $-NCO$  a  $(-OH \text{ más } -NH_2)$  comprendida entre 0,85 y 1,2 a 1,0.

- Condiciones de tratamiento preferidas para
- 5 los sistemas de prepolímero:
- a. Precalentar la Porción A a 35-60°C.
  - b. Mantener la Porción B entre 24 y 30°C.
  - c. Mezclar mecánicamente.
  - d. Precalentar el molde a 35-65°C.
  - 10 e. Condiciones de curado: De 3 a 10 minutos en estufa mantenida a 115-120°C, y desmoldear en caliente.

Ejemplo 6

Una formulación general para un sistema de es

15 puma de poliuretano con película integral en una sola operación, de acuerdo con la invención, es:

Porción A

- a. Polioxialcohilén- dioles, trioles, tetroles, etc., parcialmente (como mínimo un 15%) o totalmente terminados con hidroxilos primarios, injertados con compuestos vinílicos, con un peso molecular comprendido
- 20 entre 400 y 7500, que contienen de 5% a 50% del polímero vinílico.
- b., c., d., y e. Iguales que en el Ejemplo 4.

Porción B

- a. Diisocianato: Diisocianato de tolueno (mezclas 30/20 ó 65/35 de los isómeros 2,4- y 2,6-), o diisocianato de p,p'-difenilmetano.
- 25 b. Igual que en el Ejemplo 4.

Los componentes A y B deben mezclarse para dar una proporción de  $-NCO$  a  $(-OH \text{ más } -NH_2)$  comprendida entre

30 22.10.69.



0,85 y 1,2 a 1,0.

Condiciones de tratamiento preferidas para sistema en un solo paso:

- a. Porción A - temperatura ambiente a 60°C.
- 5 b. Porción B - mantener entre 24° y 30°C.
- c. Mezclar mecánicamente.
- d. Precalentar el molde a 35°-65°C.

En el procedimiento de un solo paso, todos los ingredientes formadores de espuma se mezclan a un mismo tiempo. Se pueden suministrar dos o más corrientes de ingredientes compatibles y mezclados al cabezal de mezclado de la máquina de espuma para ser mezcladas en un todo en una sola operación, vertiéndose o dejándose caer luego en el recipiente o transportador.

15 Las espumas de poliuretano de la presente invención pueden, por lo tanto, prepararse por el procedimiento de prepolímero, el procedimiento de cuasi- o semi-prepolímero, o el procedimiento en un solo paso.

20 La cantidad del poliol polímero de injerto utilizada en las formulaciones de poliuretano preparadas de acuerdo con la invención puede variarse, si bien se obtienen resultados excelentes utilizando ciertas proporciones. Con referencia a una proporción máxima, el poliol polímero de injerto puede constituir el único componente de grupos -OH de la formulación de poliuretano. Con referencia a una proporción mínima, debe utilizarse una cantidad suficiente para inhibir la alteración del color de los recubrimientos o acabados sobre la estructura de la espuma por la acción de la luz UV. Se obtienen productos que poseen los valores óptimos en estabilidad a la luz UV, re-

30  
22.10.69.



sistencia al desgarramiento y alargamiento, cuando el polímero de injerto constituye del 30 al 70% del componente -OH total de la formulación de poliuretano.

5 Un tercer componente esencial de las mezclas formadoras de espuma de la invención es un poliisocianato orgánico. Los poliisocianatos son preferiblemente diisocianatos, pero pueden utilizarse también isocianatos tri-  
o poli-funcionales junto con los diisocianatos. Ejemplos de poliisocianatos que pueden emplearse son: 1,4-diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno, m-diisocianato de xilileno, p-diisocianato de xilileno, 1,3-diisocianato de 2,4-dimetil-xilileno, m-diisocianato de fenileno, p-diisocianato de fenileno, 2,4-diisocianato de 1-metil fenileno, 3-isocianato de (a-isocianato etil)-fenilo, 2,6-diisocianato de 1-metil fenileno, 1,4-diisocianato de 2,6-dietil fenileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenil-dimetil-metano, ó 1,5-diisocianato de naftileno. Pueden utilizarse también isocianatos con más de dos grupos -NCO separados, tales como, por ejemplo, los poli(isocianatos de poli-fenileno). Se conocen en la técnica poliisocianatos adicionales, útiles en la fabricación de espumas de poliuretano, p.ej., véanse las Patentes de los Estados Unidos Núms. 3.036.996; 3.208.959, y 3.285.879. Se utilizan comúnmente mezclas de diferentes diisocianatos en la preparación de las espumas.

Se utiliza un neumatógeno orgánico para crear una densidad global baja deseable en la estructura de espuma. Ventajosamente, el neumatógeno es un hidrocarburo fluorado o una mezcla de los mismos. Generalmente debe evitarse el agua, y únicamente debería tolerarse el agua

30  
9.9.70.

2900



incidentalmente presente como agua residual en los polioles y aminas, aproximadamente hasta 1% como máximo. Los alcanos halogenados, en particular los alcanos fluorados que tienen un punto de ebullición inferior a 80°C, dan los resultados óptimos. De tales agentes de hinchamiento, usualmente es preferido el triclorofluorometano, aunque pueden utilizarse, si se desea, otros alcanos fluorados que tengan un punto de ebullición comprendido entre -50°C y 110°C o aún mayor. El neumatógeno orgánico se utiliza en una cantidad tal que dé la densidad requerida en el producto. Para la densidad y los hidrocarburos fluorados preferidos, este componente ascenderá a aproximadamente 5 a 30% de la composición total formadora de espuma. Los principios del uso de los hidrocarburos fluorados en las espumas de poliuretano pueden encontrarse descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.072.582, que se incorpora aquí como referencia.

Usualmente se incorpora cualquiera de los activadores usuales que incluyen una amina terciaria tal como dimetil-bencil-amina, N-etil-morfolina, dietilén-triamina per-metilada y/o compuestos organo-metálicos, a fin de acelerar la reacción (compárese Pat. Estados Unidos 3.522.699). Asimismo, pueden utilizarse éstos como catalizadores, así como compuestos de estaño tales como octoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, etcétera. En los nuevos métodos puede utilizarse una pequeña cantidad de estabilizador de espumas convencional, tal como, por ejemplo, cualquiera de los aceites de silicona o cualquiera de los estabilizadores bien conocidos utilizados hasta ahora para la producción comercial de espumas de uretano.

22.10.69.

2908



Se prefieren aceites copolímeros en bloque de silicona conocidos en la técnica para este uso, p. ej., aceite de silicona "L520", "L540", etc. Ejemplos de otros catalizadores, activadores y estabilizadores de las celdillas utilizables, particularmente copolímeros en bloque de silicona, se dan en las Patentes de Estados Unidos Núms. 3.044.971; 3.060.137; 3.194.770 y 3.373.122, las descripciones de las cuales se incorporan aquí como referencia. Tales componentes se utilizan en una cantidad requerida para realizar su función deseada como se sabe en la técnica, cantidad que está comprendida normalmente entre aproximadamente 0,001 y 2% de la composición total formadora de espuma.

Antidegradantes adecuados para poliuretanos pueden incluirse en la formulación para proporcionar protección contra el envejecimiento, en particular cuando se encuentran aquéllos expuestos a la intemperie. Véanse las Patentes de Estados Unidos Núms. 2.915.496 y 3.208.959 acerca del uso de hidroxil-aril compuestos alcohol-sustituídos, fosfitos alcohol- y aril-sustituídos, fenilendiaminas N,N'-dialcohol-sustituídas, y fosfitos orgánicos halogenados. Pueden utilizarse otros antidegradantes de poliuretanos conocidos. Algunos de los tipos de degradación, tales como el amarilleamiento común de los poliuretanos, pueden neutralizarse en cierto grado por el uso de diisocianatos o poliisocianatos estables a la luz que son conocidos en la técnica. Pueden utilizarse los diisocianatos alifáticos, diisocianato de durenó, diisocianato de t-butil tolieno y otros, aunque algunos de ellos son de precio elevado y peligrosos.

30  
22.10.69.

Ventajosamente, las nuevas estructuras de es-



puma se fabricarán a partir de formulaciones que tienen  
ingredientes que contienen grupos -OH distintos del po-  
liol polímero de injerto requerido. Pueden utilizarse po-  
liésteres para este propósito, pero se prefieren los po-  
5    liésteres. Los poliésteres no son tan estables a la hidró-  
lisis como los poliéteres. Son preferibles polioles de  
polioxialcoholeno parcialmente (15% como mínimo) o total-  
mente terminados por hidroxilos primarios, p.ej., dioles,  
trioles, tetroles, etc., con un peso molecular comprendi-  
10   do entre 400 y 7500 aproximadamente. Ejemplos de otros  
polioles utilizados convencionalmente en la fabricación  
de espumas de poliuretano pueden encontrarse en numerosas  
publicaciones, p.ej., véanse las Patentes de Estados Uni-  
dos Núms. 3.036.996 y 3.285.879. Estos polioles, en con-  
15   traste con los polioles polímeros de injerto requeridos,  
pueden constituir hasta aproximadamente el 70% del compo-  
nente que contiene grupos -OH de las formulaciones forma-  
doras de espuma.

En la preparación de la formulación se requie-  
20   re un mezclado perfecto de los ingredientes para lograr  
una reacción completa (tanto como sea posible teóricamen-  
te). Un mezclado incompleto dará por resultado el que una  
parte de las aminas o impurezas contenidas en ellas emi-  
gren a la superficie y sean causa de manchas o alteracio-  
25   nes del color. Un mezclado perfecto por sí sólo, sin el po-  
liol de injerto, da lugar, sin embargo, a alteraciones  
del color. Es necesario efectuar un mezclado satisfacto-  
rio y utilizar el poliol de injerto para evitar dichas  
alteraciones del color.

30  
22.10.69.

En las nuevas operaciones, pueden utilizarse



moldes fríos (a la temperatura ambiente) o calientes, dependiendo también del espesor deseado de la película. Si se utiliza un hidrocarburo fluorado de punto de ebullición bajo, puede ser necesario enfriar el molde. El molde actúa como disipador de calor para reducir la temperatura de la espuma adyacente al molde, dando lugar a la condensación del hidrocarburo fluorado o impidiendo la expansión del mismo de tal manera que las capas superficiales se vuelvan densas y continuas. Son muy preferidos los moldes metálicos (40-45°C). Pueden utilizarse moldes epoxídicos y de polietileno, pero puede ser preciso enfriar o congelar los mismos (32-35°C). La temperatura del molde dependerá de la temperatura de la formulación y del espesor de película deseado, p.ej., moldes fríos para películas gruesas, moldes calientes para películas delgadas. La espuma producida tiene una película exterior que puede ser microporosa, es flexible o semi-rígida, no rígida, y tiene celdillas abiertas y/o cerradas.

Las nuevas estructuras de espuma con película integral pueden utilizarse para muchas aplicaciones sin tratamiento ulterior alguno. No obstante, para proporcionar una mayor resistencia a la abrasión, crear efectos decorativos, etcétera, es frecuentemente ventajoso aplicar recubrimientos exteriores a la película integral. Tales otros recubrimientos pueden ser pinturas y lacas ordinarias, pero se prefieren recubrimientos especiales. Cualquier recubrimiento exterior puede aplicarse sobre la totalidad de la película integral o sólo sobre una parte de la misma, p.ej., en diseños para funciones especiales o motivos decorativos. Pueden utilizarse películas o recubrimientos

2908



reflectantes del calor, p. ej., recubrimientos metalizados, recubrimientos reflectantes de la luz, p. ej., recubrimientos de perlas reflectantes, etcétera.

5 Los recubrimientos exteriores que están pigmentados para propósitos decorativos y que se ha encontrado que poseen las características deseadas de resistencia a la abrasión, resistencia al rayado, adherencia, etcétera (para apoyabrazos de automóviles) son de dos tipos generales: polietileno clorosulfonado (Hypalon) recubierto  
10 superficialmente con copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, y poliuretano. No obstante, pueden utilizarse otros recubrimientos o acabados superficiales tales como los acrílicos. Estos recubrimientos están, por supuesto, usualmente pigmentados y se depositan a partir de  
15 soluciones en un disolvente.

Una característica de la presente invención es el descubrimiento de que estos recubrimientos superficiales no sufren alteraciones de color por exposición a la luz UV cuando la espuma está formulada con un poliol de  
20 injerto, especialmente cuando el monómero que se injerta es un nitrilo insaturado tal como el acrilonitrilo.

La composición de polietileno clorosulfonado puede aplicarse en forma de una sola capa, o bien pueden aplicarse varias capas para alcanzar el espesor deseado.  
25 Esto dependerá de los requisitos físicos y de los precios. Usualmente se aplica una segunda capa final, la cual puede contener un agente opacificador. Se cura durante unos 20 minutos.

30 El recubrimiento de poliuretano se produce en dos etapas (véanse las Patentes de Estados Unidos Núms.  
22.10.69.

372987



3.311.527 y 3.328.225). Se aplica a la espuma un primer recubrimiento a partir de un disolvente que comprende un prepolímero de diisocianato de hexametileno (para resistencia a la luz) o diisocianato de toluileno y un diol de p.nol. 1000 de butileno-1,4/poliéster de ácido adípico que contiene grupos -NCO libres (proporción NCO:OH 2:1), acetato-butilato de celulosa (1,5-2,5% de grupos OH) y 1,4-butano diol. La composición tiene un exceso de NCO después de la reacción entre todos sus componentes. Se utiliza dilaurato de dibutilestaño como catalizador. El recubrimiento puede secarse al aire o mantenerse en una estufa durante 30 minutos a 90-95°C. Se aplica después un segundo recubrimiento o recubrimiento externo sobre el primero, comprendiendo un prepolímero de diisocianato de hexametileno o diisocianato de toluileno terminado en -NCO y un adipato de polietileno-propileno (1,2) diol de peso molecular 2000 o un adipato de polietileno-butileno (1,4) diol. Se añade una cierta cantidad de acetato-butilato de celulosa para proporcionar un exceso de grupos OH. El catalizador es dilaurato de dibutil estaño. El segundo recubrimiento puede secarse al aire o en estufa o curarse como el primero.

Las espumas que se describen aquí son útiles para la fabricación de sillines para bicicletas, motocicletas, tractores, etc.; asientos y apoyabrazos para automóviles, muebles, etc.; almohadillados amortiguadores contra choques; apoyos para la cabeza para automóviles; molduras de parabrisas; juntas de aislamiento contra la intemperie; parachoques de automóviles y tiras de protección exteriores. Asimismo, en algunos tipos de muebles la made

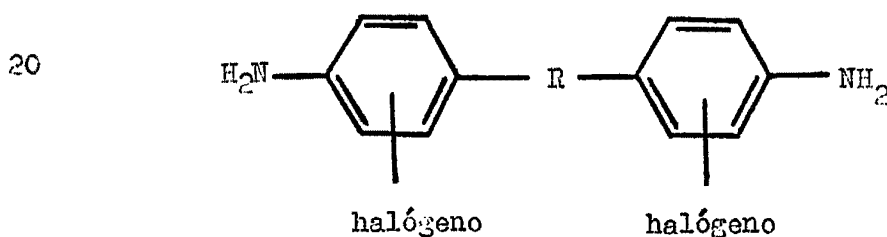
30  
22.10.69.



ra está siendo reemplazada con poliuretanos rígidos, p. ej., véase "Rubber Plastics Age", 49(2):140, febrero de 1968. Con la presente invención, es posible, después de fabricar la matriz rígida, moldear por colada los apoya-  
 5 brazos semi-rígidos o flexibles y los asientos y respaldos flexibles contra dicha matriz a fin de obtener una pieza integral de accesorio de poliuretano.

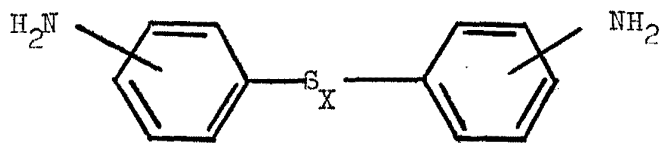
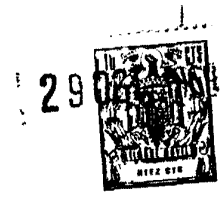
#### CONSIDERACION DE DETALLES

10 Uno de los componentes esenciales de los nuevos métodos y productos es una aril diamina del tipo que se ha definido anteriormente en esta Memoria. Dentro de esta clase de materiales, de los cuales pueden utilizarse en la realización de la invención compuestos individuales  
 15 o mezclas de dos o más de tales compuestos, un grupo preferido de las diaminas son aquéllas que tienen la fórmula siguiente:



25 en la que R es un radical alcohileno de 1 a 3 átomos de carbono, p. ej. metileno, etileno, etc. Son especialmente útiles los compuestos en los que R es metileno.

Otro grupo de diaminas muy útiles son las que  
 30 tienen la fórmula siguiente:  
 22.10.69.



5

en la que X es un número entero, p.ej., 1, 2, etc.

Ejemplos específicos de aril diaminas para uso en la invención son:

10

- metilen-bis-ortocloroanilina
- 3,3'-diclorobencidina
- 3,3'-dimetoxibencidina
- 3-amino-4-cloroanilina
- óxido de bis(4-amino-3-clorofenilo)

15

- bis(4-amino-2-clorofenil)propano
- bis(4-amino-2-clorofenil)sulfona
- bis(4-amino-3-metoxifenil)decano
- 3-dimetoxi-4-aminoanilina

20

- sulfuro de bis(4-aminofenilo)
- telururo de bis (4-aminofenilo)
- seleniuro de bis(4-aminofenilo)
- 4-bromo-1,3-fenilendiamina
- disulfuro de bis(4-amino-3-metoxifenilo)

25

- 4,4'-metilen-bis-(2-yodoanilina)
- 4,4'-metilen-bis-(2-bromoanilina)
- 4,4'-metilen-bis(2-fluoroanilina)
- 4,4'-metilen-bis(2-isopropilanilina)
- 4-aminofenil-2-cloroanilina

30  
22.10.69.

Ejemplos adicionales de compuestos específicos con las fórmulas arriba indicadas que pueden utilizarse se



pueden encontrar en la Patente de Estados Unidos Núm.  
 3.036.996, cuya descripción se incorpora aquí como refe-  
 rencia. Ulteriores ejemplos de diaminas utilizables en  
 productos de espuma de poliuretano se encuentran en las  
 5 Patentes de Estados Unidos Núms. 3.261.813; 3.285.879 y  
 3.316.220.

En el caso de las diaminas que contienen azu-  
 fre, selenio y telurio, no es necesario que las mismas es-  
 tén sustituidas con grupos halógeno o metoxi. En cambio,  
 10 en el caso de las diaminas de hidrocarburos o de aquéllas

que contienen oxígeno,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{matrix}$ , o enlaces alquileo, tienen

que estar presentes grupos halógeno o metoxi para actuar  
 15 como grupos inhibidores, pues de lo contrario las diami-  
 nas son demasiado reactivas para producir la operación de  
 seada de formación de película. En las aminas bicíclicas  
 es suficiente un solo átomo o grupo inhibidor, pero las  
 aminas bicíclicas preferidas contienen dos átomos o grupos  
 20 inhibidores.

Materiales de este tipo son comercialmente  
 asequibles en calidad técnica o en formas impuras que pue-  
 den utilizarse satisfactoriamente, p. ej., "LD-813". Ta-  
 les materiales comerciales pueden contener triaminas u  
 25 otros ingredientes de funcionalidad mayor de dos. Sin em-  
 bargo, tales materiales no son tan ventajosos como aqué-  
 llos que tienen una funcionalidad de 2,0, dado que los ma-  
 teriales de funcionalidad mayor tienden a reducir la re-  
 sistencia al desgarramiento de las estructuras de espuma  
 resultantes.

30  
 22.10.69.

37231

Ejemplos de aril diaminas no sustituidas, o mezclas de las mismas, que pueden mezclarse en una cantidad de hasta 50% en moles con las aminas o mezclas de las mismas, es decir, "A", "B" y/o "C" arriba indicadas, son meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, naftalendiamina, bencidina, bis(4-amino-fenil)metano, 4,4'-diaminodibencilo, éter di(para-amino fenílico), 3,3'-diamino-difenil-sulfona, 4,4'-diamino-difenil sulfona, y análogos.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 12 de Diciembre de 1.968, bajo el número 783.402, 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 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 1.- Un método para formar una estructura de espuma de poliuretano no rígida que posee una resistencia satisfactoria al desgarramiento, un alargamiento satisfactorio y una película integral a la cual se pueden aplicar recubrimientos superficiales sin alteración importante del color por exposición a la luz ultravioleta, que comprende:
  - (a) producir una mezcla de polímero de poliuretano que con

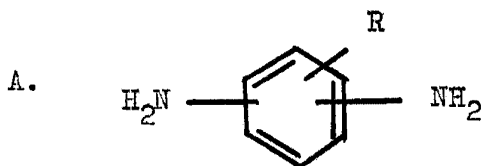
24  
22.10.69.

372987

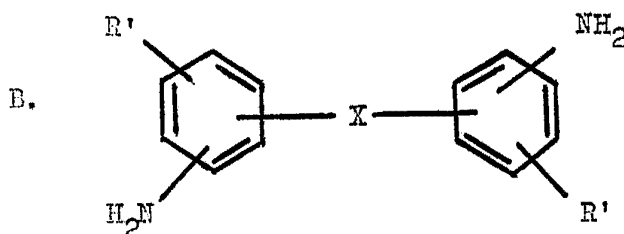
290



tiene: (1) un poliisocianato orgánico; (2) como mínimo una aril diamina seleccionada del grupo constituido por:



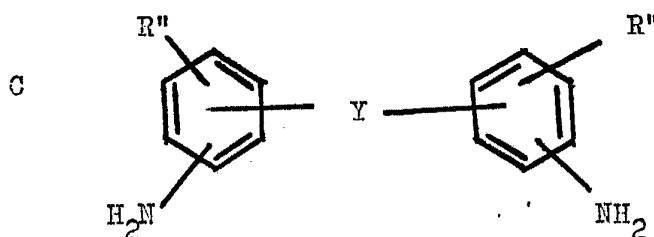
donde R es halógeno o metoxi,



donde X es Cl a ClO alcohileno, oxígeno,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$  ó un enlace

que une los dos anillos aromáticos y donde R' es hidrógeno, halógeno o metoxi, siendo como mínimo uno de los sustituyentes R' halógeno o metoxi,

5

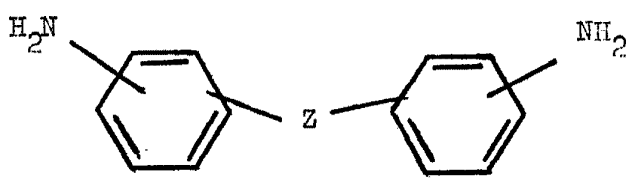
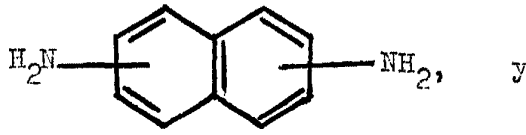
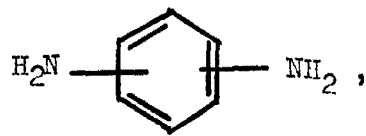


donde Y es tio, politio, seleno, poliseleno, telurio o politelurio, y donde R'' es hidrógeno, halógeno o metoxi, y D. una mezcla de como mínimo, una aril diamina de dicho grupo de A, B y C, y hasta 50% en moles de dicha mezcla de como mínimo una aril diamina seleccionada del grupo constituido por

10

22.10.69.

372987



donde Z es Cl a C10 alquilenos, oxígeno,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{matrix}$  ó el enlace

que une los dos anillos aromáticos; (3) un polímero de in-  
 jerto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo de  
 un monómero etilénico sobre un polímero de esqueleto po-  
 5 liol-éter, y (4) un agente de hinchamiento orgánico para  
 producir la espuma; (b) colar la mezcla de polímero en un  
 molde; (c) dejar que la mezcla de polímero colada se con-  
 vierta en espuma en el molde; (d) dejar que la espuma per-  
 manezca en el molde durante un período de tiempo suficien-  
 10 te para que dicha espuma se cure prácticamente, y (e) re-  
 tirar del molde la estructura de espuma curada resultante  
 de la etapa "(d)".

2.- Un método según la reivindicación 1, en  
 el cual el molde en el que se cuele la mezcla de polímero  
 15 está hecho de metal, el molde tiene su temperatura ajusta-  
 da de tal manera que quede comprendida aproximadamente en

22.10.69.

2 DIC



tre 5 y 85°C antes de colar en el mismo la mezcla de polímero , y la mezcla de polímero se ajusta a una temperatura comprendida entre 10°C y 85°C antes de colarla.

5

3.- Un método según la reivindicación 1, en el cual dicha aril diamina es una alcoholen-bis-cloroanilina.

10

4.- Un método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de polímero contiene un poliol de polioxialcoholeno terminado en hidroxilos primarios, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 400 y 10.000.

15

5.- Un método según la reivindicación 4, en el que dicho polímero de injerto que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo es el producto de reacción de un monómero vinílico seleccionado del grupo constituido por acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo con un poliol de polioxialcoholeno que tiene un peso molecular medio de 400 como mínimo y el agente de hinchamiento es un hidrocarburo fluorado.

20

6.- Un método para formar una estructura de espuma de poliuretano no rígida.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 2 DIC. 1971

P. A.

372987

Alberca de Llaneros  
Por Poder