

383689



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

PATENTE DE INVENCION

ICI Case Z/D/MO.23105 - SPAIN

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN MATERIAL PLASTICO ESPUMADO.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de composiciones espumables útiles en la fabricación de materiales plásticos espumados.

Ya se conoce el preparar materiales plásticos espumados mediante un proceso de tres componentes en el

383689



5. cual un primer componente, un segundo componente capaz de
reacción con el primer componente y un agente de expansión se
introducen en cantidades medidas separadamente en un cabezal
mezclador que está conectado directamente a una pistola de
pulverización y otro medio de distribución. Un ejemplo de di-
cho sistema es el sistema de espuma de poliuretano, en el
cual el primer componente es un poliol orgánico y el segundo
componente es un poliisocianato orgánico. También es conocido
el empleo de sistemas de dos componentes en los cuales el
agente de expansión se incorpora en uno o ambos componentes
como un líquido a presión, combinándose entonces los dos com-
ponentes en un cabezal mezclador.

10. El agente de expansión utilizado en los sis-
temas anteriores es generalmente un líquido volátil que se va-
poriza bajo la influencia del calor generado por la reacción
entre el primer y segundo componente. El calor también causa
que el agente de expansión se expanda aún más en forma ga-
seosa.

15. Hasta el presente no ha sido practicable la
producción de una mezcla espumable que contiene todos los com-
ponentes encerrados en un recipiente único a partir del cual,
dentro de los límites de la capacidad del recipiente, pueden
distribuirse, según se desee, cantidades de espuma.

20. La presente invención proporciona un proceso
para la obtención de una composición espumable, que compren-
de formar una mezcla de un polímero o precursor polímero, cu-
rable tras contacto con la atmósfera, y un agente de expansión
inerte, soluble en el polímero, bajo una presión tal que el
agente de expansión se encuentra prácticamente en forma con-
densada, siendo capaz la mezcla, tras liberar la presión de

383689



expansión, debido a la vaporización del agente de expansión, de formar una espuma que cura ulteriormente sin cambio sustancial en volumen.

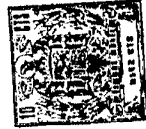
- El polímero o precursor de polímero empleado
5. en el proceso de la invención puede ser cualquier polímero o precursor de polímero líquido, atmosféricamente curable, que, a la temperatura de operación, tenga una viscosidad suficientemente baja para permitir que sea distribuido en la proporción deseada, pero una viscosidad suficientemente elevada para
10. permitir la producción de una espuma estable cuando éste se distribuye, permaneciendo la citada espuma sustancialmente inalterada en volumen hasta que el curado del polímero ha tenido lugar.

- El término "atmósfera" tal como se emplea en
15. la presente, significa una atmósfera terrestre normal que comprende los ingredientes usuales de los cuales pueda hacerse una mención particular al vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono.

- Así, el polímero o precursor de polímero pueden ser el poliuretano, silicona, resina amínica, resina fenólica o resina alquídica. No se intenta ninguna distinción clara entre los términos "polímero" y "precursor de polímero" pero
20. algunos de los materiales de partida, aunque tengan un carácter polimérico, serán de peso molecular relativamente bajo y, por consiguiente, el término "precursor de polímero" será
25. el más apropiado. De este modo, en un sistema de poliuretano, el polímero o precursor de polímero puede ser el denominado prepolímero de poliuretano.

- Los prepolímeros de poliuretano son particularmente adecuados para emplearse en el proceso de la inven-
- 30.

383689



- ción puesto que ellos son más curables en la humedad y por consiguiente pueden ser curados por la humedad en la atmósfera. Los prepolímeros de poliuretano han sido totalmente descritos en la técnica anterior y los factores que influyen en su viscosidad son bien conocidos. En general, un prepolímero de poliuretano puede definirse como un producto obtenido por reacción de un poliol orgánico con un exceso de un poliisocianato orgánico, teniendo al producto grupos isocianato libres.
5. Los prepolímeros de poliuretano útiles en el
10. proceso de la invención pueden prepararse a partir de cualquier poliisocianato orgánico que sea líquido a la temperatura de operación y a partir de cualquier poliol orgánico que tenga un peso molecular de al menos 300, siendo líquido dicho poliol a la temperatura de operación.
15. En la técnica anterior se han descrito varios poliisocianatos útiles en los procesos de poliuretano pero naturalmente los más importantes son aquellos que se encuentran comercialmente disponibles en cantidades a granel. Uno de estos es el tolueno-diisocianato que se encuentra disponible como el isómero 2,4 o como mezclas de los isómeros 2,4 y 2,6.
20. Cualquiera de los grados disponibles puede ser utilizado en forma destilada o en forma bruta. Igualmente son de importancia las composiciones de difenilmetano-diisocianato bruto, particularmente aquellas que contienen del 30 al 90 %, con preferencia del 40 % al 80 %, en peso, de difenilmetano-diisocianatos, siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a 2. Tales composiciones pueden obtenerse por la fosgenación de diaminodifenilmetano bruto tal y como se describe más detalladamente en la técnica anterior.
25. Los polioles orgánicos adecuados para utili-
- 30.

383689



- zarse en la fabricación de los prepolímeros incluyen a los poliols que ya han sido utilizados o propuestos para ser empleados en la obtención de espumas de poliuretano. En particular, pueden mencionarse los poliols preparados por la reacción de uno o más óxidos de alquileo con un compuesto que contiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos. Los óxidos de alquileo adecuados incluyen al óxido de etileno, epíclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Si se desea, pueden emplearse mezclas de dos o más óxidos, o, como una variante adicional, el compuesto que contiene hidrógeno activo puede hacerse reaccionar con dos o más óxidos de alquileo en etapas sucesivas, por ejemplo, usando óxido de propileno en la primera etapa y óxido de etileno en la segunda o, por el contrario, óxido de etileno en la primera etapa y óxido de propileno en la segunda. Los compuestos que contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos, con los cuales los óxidos de alquileo pueden hacerse reaccionar, incluyen: agua, amoníaco, hidrazina, ácido cianúrico, ácidos fosforoso, fosfórico o fosfónico, compuestos polihidroxílicos, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sucrosa, productos de reacción de fenolformaldehído, resorcina y floroglucinol, amino alcoholes, por ejemplo, monoetanolamina y dietanolamina, poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, hexametildiamina, tolilendiaminas y diaminodifenilmetanos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido tereftálico, y ácido trimésico. Las condiciones para la reacción entre el óxido de alquileo y el compuesto que contiene hidrógeno activo son las descritas más detalladamente en la
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



383689

- técnica anterior usando, por ejemplo, catalizadores básicos, tales como hidróxido potásico, o catalizadores acídicos, tales como trifluoruro de boro. Los productos de reacción pueden tener pesos moleculares del orden de 300 a 8.000 según la
5. cantidad de óxido de alquileo reaccionado con el compuesto que contiene hidrógeno activo. Otros polioles adecuados son los poliésteres que pueden producirse, por ejemplo, a partir de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen: los ácidos succínico,
10. glutárico, adípico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico y trimésico. Pueden utilizarse mezclas de ácidos. Ejemplos de alcoholes polihídricos incluyen: etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, dietilenglicol, decametilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los poliésteres pueden contener grupos amida introducidos mediante
15. la inclusión de una proporción de diamina o aminoalcohol en la mezcla de reacción formadora del poliéster. Las diaminas y amino-alcoholes adecuados incluyen: etilendiamina, hexametilendiamina, toliendiaminas y etanolaminas. Los poliésteres poseen adecuadamente unos pesos moleculares comprendidos entre
20. 300 y 6.000.

- Los prepolímeros pueden prepararse por reacción del poliisocianato orgánico con el poliol orgánico de forma conocida. La viscosidad del prepolímero dependerá de la
25. constitución de los materiales de partida y del exceso de poliisocianato usado y puede ser variada como se desee. En general, el empleo de un poliol que tiene una funcionalidad elevada y un elevado índice de hidroxilo tiende a dar prepolímeros de elevada viscosidad, mientras que el empleo de grandes
30. excesos de poliisocianato tiende a reducir la viscosidad. Los

383689



prepolímeros útiles en el proceso de la invención pueden obtenerse convenientemente por reacción de un polioli orgánico con dos a cinco equivalentes de un poliisocianato orgánico. El exceso más adecuado de poliisocianato para cualquier polioli particular puede encontrarse por experimentación, pero para un polioli de espuma rígida se ha encontrado como adecuado el empleo de aproximadamente 3 a 4 equivalentes de poliisocianato.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El agente de expansión empleado en el proceso de la invención es un material que es inerte con respecto a los otros ingredientes del sistema y que tiene un punto de ebullición suficientemente bajo para permitir que se vaporice rápidamente cuando se libera la presión. Los agentes de expansión inertes adecuados son aquellos que ya han sido propuestos para utilizarse en la fabricación de espumas de poliuretano. Así, pueden mencionarse los hidrocarburos halogenados que tienen puntos de ebullición no superiores a 50°C a presión atmosférica y, particularmente, los hidrocarburos fluorados. El diclorodifluormetano es un agente de expansión particularmente adecuado debido a su bajo punto de ebullición. En aquellos casos en los que se desea utilizar presiones inferiores, es más adecuada una mezcla de diclorodifluormetano y triclorofluormetano debido a su baja volatilidad. Cuando solamente se utiliza como agente de expansión el triclorofluormetano, es necesario, antes de liberar la presión, calentar la composición espumable a una temperatura por encima de la cual hervirá el triclorofluormetano. La cantidad de agente de expansión en las composiciones espumables puede variarse de acuerdo con la densidad de espuma que se desea conseguir y puede ser del 10 al 100 % o más, basado en el peso de polímero.



383689

- Las composiciones espumables preparadas según la invención pueden contener también otros ingredientes convencionales de formulaciones de espuma de poliuretano. Así, aquellas pueden contener catalizadores, surfactantes y agentes ignífugos convencionales. Los catalizadores adecuados pueden ser del tipo de amina terciaria o del tipo de compuesto organometálico. Los catalizadores aceleran la formación de prepolímero si se introducen en el poliol o poliisocianato antes de que se haya formado el prepolímero y también aceleran el curado por humedad de la espuma. Los surfactantes adecuados que incluyen polímeros de organosilicio sirven para estabilizar la espuma hasta que tenga lugar el curado. Los agentes ignífugos usuales incluyen fosfato de triscloroetilo y fosfato de triscloropropilo. Además de poseer un efecto ignífugo, estos materiales pueden emplearse para reducir la viscosidad del prepolímero.

- Las composiciones espumables de la presente invención pueden convertirse en materiales plásticos espumados mediante la liberación de la presión sobre las mismas. En la mayor parte de los casos esto significará la reducción de la presión hasta la presión atmosférica. Al reducir la presión, la composición espumable se expande rápidamente para dar una espuma. El volumen final de la espuma se consigue rápidamente y a causa de que el espumado se debe enteramente a la liberación de presión y no a la vaporización causada por el calor producido mediante una reacción química, el volumen de la espuma permanecerá prácticamente constante una vez que se ha logrado la presión ambiente. Existe así un contraste marcado entre el proceso de la invención y los procesos de la técnica anterior en los que el espumado se producía median

383689



5. te una combinación de reducción de presión y reacción química. En los citados procesos de la técnica anterior, la expansión debida a la reducción de presión (es decir, al espumado) era seguida por una expansión adicional en la cual el volumen de la espuma crecía de 3 a 6 veces. Para muchos propósitos es útil el permitir producir rápidamente un volumen dado de espuma que ulteriormente permanece prácticamente constante. Mediante una elección adecuada de componentes para las composiciones espumables, las espumas producidas cuando la presión se libera pueden ser suficientemente rígidas que las mismas pueden ser aplicadas a superficies invertidas y no se correrán o gotearán. Alternativamente, la constitución de las composiciones espumables puede ser tal que se producen espumas fluidas adecuadas para el llenado de cavidades.

10. El curado de la espuma polimérica tiene lugar inicialmente sobre la superficie separando espesores superficiales y avanzando entonces hacia el centro, probablemente debido a la difusión de humedad atmosférica en el interior de la espuma. La espuma producida tiene células cerradas y puede ser rígida, semirígida o flexible de acuerdo con la constitución del polímero.

15. Así, en un sistema de poliuretano las espumas rígidas son producidas normalmente a partir de poliols que tienen de 3 a 8 grupos hidroxilo e índices de hidroxilo de 200 a 800, preferiblemente de 400 a 600. Los poliols de espuma flexible tienen generalmente 2 o 3 grupos hidroxilo e índices de hidroxilo de 30 a 80, preferiblemente de 40 a 70. Los poliols intermedios proporcionan unas espumas semirígidas.

20. Las composiciones espumables se preparan normalmente en masa y a continuación se cargan en recipientes de

30.

383689



tamaño apropiado, liberándose la presión mediante cualquier válvula convencional o medio similar. Los recipientes pueden variar en tamaño desde pequeños recipientes de aerosol hasta grandes recipientes de presión industriales.

5. Con el fin de que la invención pueda comprenderse más claramente, a continuación se ilustra un ejemplo de la misma en el dibujo adjunto, el cual es un diagrama esquemático de la instalación que puede ser utilizada para la preparación en masa de composiciones espumables de acuerdo con la invención.

10. El dibujo muestra tres recipientes 1, 2 y 3 para cada uno de los componentes A, B y C, en donde A es una mezcla de resina, por ejemplo, una mezcla de polioles o polímeros de silicona, B es una mezcla de isocianatos, tal como por ejemplo MDI bruto o un monómero o polímero de silicona que reaccione con el polímero de silicona mencionado en A, y C es un agente de expansión, por ejemplo, difluordiclorometano solo o en mezcla con monofluordiclorometano. Estos recipientes 1, 2 y 3 están proporcionados cada uno de ellos con conductos de entrada 4, 5 y 6 y con conductos de salida 7, 8 y 9, estando acoplados dichos conductos con válvulas 10. Los conductos de salida 7 y 8 desde los tanques 1 y 2 pasan a través de un recipiente de maduración 11 y un conducto 12 o directamente a través de los conductos 14 y 15 a un recipiente de presión 13. En este recipiente también se abre el conducto 9 desde el recipiente 3 para el agente de expansión. Para efectuar un mezclado efectivo de los tres componentes A, B y C, el recipiente de presión 13 posee un mezclador 16. Desde la base del recipiente de presión 13 viene un conducto alimentador 17 en el fondo del cual se encuentra acoplada una to-

383689



bera 18. Al conducto 17 está conectado un recipiente 19 que contiene un disolvente dirigido a la limpieza de la tobera 18 y opcionalmente una bomba de dosificación 20 está acoplada en el conducto 17 para cargar los envases a consumir.

5. El transporte de los componentes A, B y C al recipiente de presión 13 se efectúa, como se indica en el dibujo, con ayuda de un medio, por ejemplo, nitrógeno gaseoso, alimentado a través de los conductos 21 y 22, pero, naturalmente puede efectuarse por otros medios, por ejemplo, mediante bombas adecuadas.

10. La preparación de la composición espumable puede realizarse por diversos métodos diferentes, por ejemplo, los componentes A y B pueden introducirse directamente en el recipiente de presión 13, después de lo cual, una vez que las válvulas 10 en los conductos 7, 8 y 12 han sido cerradas, el agente de expansión C bajo presión se mezcla en el interior como un líquido en el recipiente de presión 13. La presión en el recipiente 13 deberá mantenerse en tal nivel que el agente de expansión no hierva.

20. Otro método consiste en introducir los componentes A y B en el interior del recipiente de maduración 11 en el cual son almacenados y reaccionados conjuntamente durante algún tiempo, después de lo cual se efectúa la transferencia al recipiente de presión 13. El agente de expansión C se añade a presión en forma líquida durante o después de la transferencia del prepolímero desde el recipiente de maduración al recipiente de presión. En una modificación del método antes mencionado, el agente de expansión C se añade también al recipiente de maduración 11 en donde se mezcla con los componentes A y B. En este caso, el recipiente de maduración se



383689

designa como un recipiente de presión.

- La reacción entre los componentes A y B puede tener lugar de este modo bien en el recipiente de presión 13 o bien en el recipiente de maduración 11 y o bien antes o bien después de la introducción en el recipiente final que puede ser el recipiente de presión 13 o, si el baño preparado de mezcla de espuma plástica ha de dividirse en cantidades más pequeñas, un número de recipientes de presión más pequeños, por ejemplo, del tipo de botella de aerosol, la válvula de cierre del mismo debe de estar conectada a la tobera 18. La reacción entre A y B deberá completarse antes de la liberación de la presión sobre la composición espumable.
- 5.
- 10.

- La instalación mostrada en el dibujo se emplea normalmente para cargar o recargar envases más pequeños para el consumidor mediante inyección de una cantidad adecuada de la composición espumable, pero, si se desea, la espuma puede ser descargada directamente desde la tobera 18.
- 15.

- Las composiciones espumables de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la producción de espumas útiles como obturadores, rellenos de huecos y aislantes, particularmente en trabajos de reparación y en la unión de paneles aislantes, secciones de tuberías, etc., en donde el material puede servir parcialmente como un adhesivo. Naturalmente, el curado del polímero tiene lugar más rápidamente en capas delgadas de espuma. El curado puede acelerarse si se desea elevando la humedad y/o temperatura de la atmósfera. El curado se facilita también por la humedad contenida en el material adyacente, por ejemplo, hormigón o ladrillo.
- 20.
- 25.

- Si la composición espumable se encuentra inicialmente a temperatura ambiente, la espuma producida estará
- 30.



383689

a una temperatura ligeramente inferior debido a la absorción del calor latente por vaporización del agente de expansión. A medida que la espuma retorna a la temperatura ambiente puede existir una ligera expansión pero mediante pre-calentamiento del recipiente antes del espumado o empleando una tobera caliente resulta posible reducir al mínimo incluso este pequeño cambio de volumen haciéndola conveniente para llenar huecos y juntas a cualquier nivel deseado. La espuma producida de acuerdo con la invención es valiosa como un material para el llenado de huecos o juntas puesto que el cambio en volumen es pequeño y, por consiguiente, los huecos pueden ser llenados visualmente en el grado deseado. La espuma es también de valor en el llenado de paredes de cavidades.

- 5. to del recipiente antes del espumado o empleando una tobera caliente resulta posible reducir al mínimo incluso este pequeño cambio de volumen haciéndola conveniente para llenar huecos y juntas a cualquier nivel deseado. La espuma producida de acuerdo con la invención es valiosa como un material para el llenado de huecos o juntas puesto que el cambio en volumen es pequeño y, por consiguiente, los huecos pueden ser llenados visualmente en el grado deseado. La espuma es también de valor en el llenado de paredes de cavidades.
- 10.

- 15. La invención se ilustra adicionalmente, pero en modo alguno se limita, en los ejemplos, en los cuales todas las partes se indican en peso.

EJEMPLO 1 *****

- 20. Los siguientes materiales se introducen en un cilindro de gases vacío dotado con una válvula de control

Glicerol oxipropilado (peso molecular 1.000)	100 partes
Difenilmetano-diisocianato bruto	150 "
Fosfato de tris-2-cloroetilo	50 "
Copolímero de siloxano-oxialquileno	2 "
25. N,N-dimetilciclohexilamina	0,1 "



383689

El cilindro de gases se agita durante 30 minutos para facilitar el mezclado de los materiales que forman un prepolímero y a continuación se inyectan 150 partes de diclorodifluormetano. El cilindro se agita adicionalmente y se

5. deja entonces reposar durante 24 horas. A la válvula de control se acopla una tobera y al abrir la válvula se impulsa una tira de espuma rígida. La espuma es extremadamente espesa y se aglutina firmemente a las superficies sin que descienda o gotee. La espuma muestra poco cambio de volumen y después de

10. 30 minutos a 20°C y 75 % de humedad relativa comienza a estar libre de pegajosidad al ser tocada. Después de 24 horas, la tira de espuma (que tiene un diámetro de 25,4 mm) se ha curado con una espuma de célula cerrada ligeramente elástica que tiene una densidad general de aproximadamente 48 g/l.

15. El difenilmetano-diisocianato bruto utilizado en este ejemplo tiene un contenido en grupos isocianato del 29,2 % y contiene aproximadamente 55 % de isómeros de diisocianatodifenilmetano, siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a 2.

20. EJEMPLO 2
=====

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 usando los siguientes materiales:

	Glicerol oxipropilado (peso molecular 400)	160 partes
	Difenilmetano-diisocianato bruto	120 "
25.	Fosfato de tris-2-cloroetilo	25 "
	Copolímero de siloxano-oxialquileno	2 "

383689



N,N-dimetilciclohexilamina	0,1 partes
Diclorodifluormetano	90 "
Triclorofluormetano	30 "

5. En este caso, el cilindro se presurizó a 14 Kg/cm² con nitrógeno. La válvula estaba acoplada con una tobera de pulverización y la espuma fué pulverizada con virtual libertad de partículas de aerosol.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suecia, número 12690/69 de 16 de septiembre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:

15. PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN MATERIAL PLASTICO ESPUMADO, caracterizándose por lo siguiente:

20.

25. 1.- Procedimiento para la producción de un material plástico espumado, caracterizado porque comprende formar una mezcla de un polímero o precursor de polímero, curable al ponerse en contacto con la atmósfera, y un agente de expansión inerte, soluble en el polímero, bajo una presión tal que el agente de expansión se encuentra prácti-

383689



camente en forma condensada, siendo la mezcla capaz, al liberar la presión de expansión debido a la vaporización del agente de expansión, de formar una espuma que se cura ulteriormente sin cambio sustancial en volumen.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero o precursor de polímero es un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato libres.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el prepolímero es un producto obtenido por reacción de un poliol orgánico que tiene un peso molecular de 300 por lo menos, con un exceso de tolileno-diisocianato o difenilmetano-diisocianato bruto.

15.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de expansión es diclorodifluormetano y/o triclorofluormetano.

20.

5.- Procedimiento para la producción de un material plástico espumado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 MAR. 1973
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

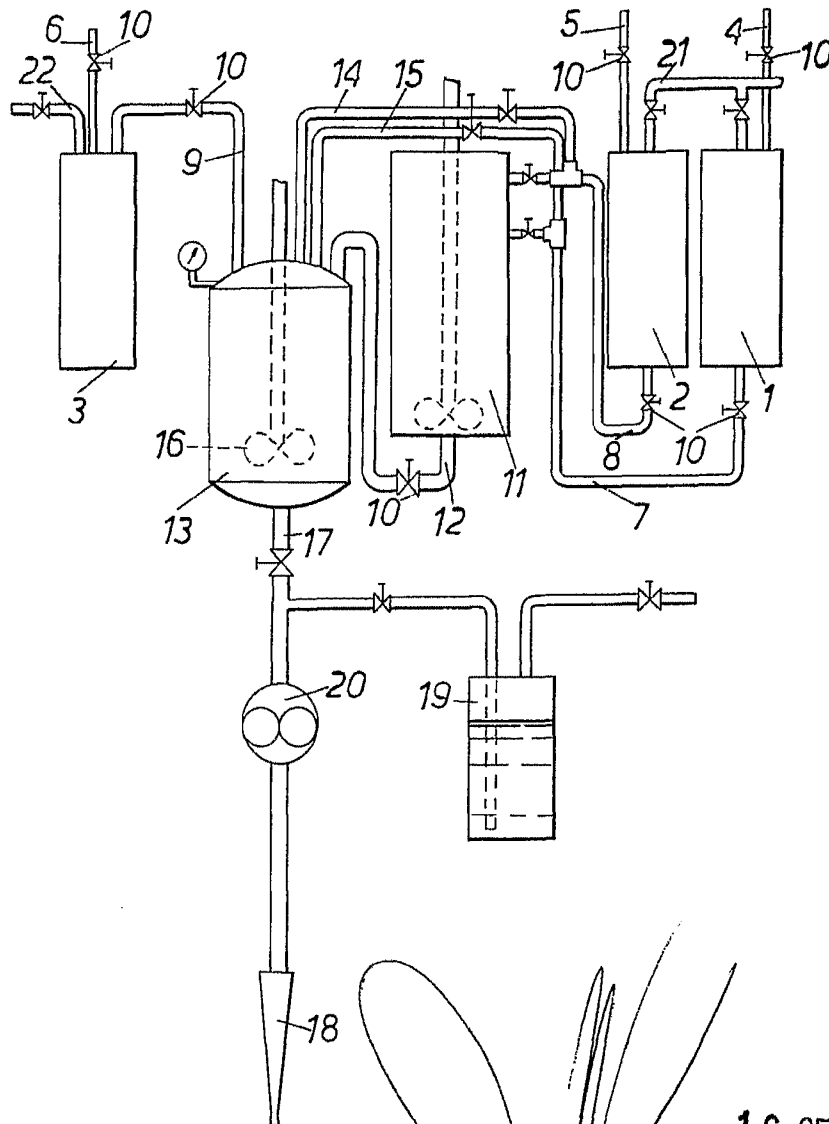
J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
P. p. Firmados L. Goñi Farfán

383689



16 SEP 1970

ESCALA
VARIABLE



16 SEP. 1970

Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
- n. Firmado: F. Hernández Ruiz