

400762

P.- 50.386

19



242/72

Int. Cl.² C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de PECHINEY UGINE KUHLMANN

sociedad anónima francesa

establecida en 10, rue du Général Foy, París, 8^{ème} Fran-
cia.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESPUMAS FLEXIBLES
DE POLIURETANOS DE CARACTER HIDROFILO"

(Clase Internacional C08g)

7.4.72.

400762



5 La invencion se refiere al ámbito de la
fabricación de productos celulares o alveolares, y más
especialmente al de las espumas de poliuretanos. La in-
vención tiene por objeto particular la obtención de espu-
mas de poliuretanos de capacidad para soportar cargas muy
escasa y de gran poder de absorción, siendo dichas espu-
mas muy flexibles y presentando propiedades hidrófilas me-
joradas.

10 Es bien sabida ya la manera de preparar es-
pumas flexibles de poliuretanos por reacción de un poliiso-
cianato con una sustancia al menos dihidroxilada en pre-
sencia de un catalizador, de un agente de hinchamiento y
de otros diversos aditivos, tales como agentes estabiliza-
dores, tensioactivos, y otros coadyuvantes usuales.

15 Se conoce también la obtención de tales es-
pumas, eventualmente permeables a los líquidos, con alvéo-
los abiertos, que presentan el aspecto de las esponjas na-
turales. Desgraciadamente, las espumas de poliuretanos no
pueden reemplazar a estas últimas en sus utilizaciones, a
20 pesar de sus buenas propiedades mecánicas y su resisten-
cia a numerosos agentes químicos así como a las bacterias;
efectivamente, presentan el inconveniente de no ser sufi-
cientemente hidrófilas y de tener una capacidad muy débil
de absorción de agua.

25
7.4.72. Para remediar este inconveniente se han des

400762

19 A



5 crito ya diversos procedimientos. En particular, se ha
propuesto la impregnación de la espuma una vez formada
por sustancias hidrófilas tales como, por ejemplo, polia
croleína (patente francesa Núm. 1.529.512) o polímeros
10 acrílicos (patente francesa núm. 1.480.562). Los artícu-
los así obtenidos tienen las desventajas de ser caros, de
bido a que requieren una etapa suplementaria en su elabo-
ración, de presentar características hidrófilas irregula-
res (la impregnación es difícilmente homogénea) y no per-
15 manentes (el agente hidrófilo tiene tendencia a eliminar-
se en el agua o en las soluciones acuosas después de lava-
dos repetidos), y de poseer propiedades mecánicas insu-
ficientes.

15 Otros procedimientos evitan el tratamiento
posterior de la espuma, pero introducen en el medio de
reacción productos minerales (patente francesa núm.
1.147.883) o cargas orgánicas a base de celulosa (patente
francesa núm. 1.566.886). Igualmente, en este caso, el
mantenimiento en el tiempo del carácter hidrófilo y las
20 propiedades mecánicas, en particular la flexibilidad de
los productos, no son satisfactorios.

25 Se ha propuesto igualmente añadir a la mez-
cla del compuesto hidroxilado y del poliisocianato, o al
compuesto hidroxilado antes de la mezcla, diversos produc-
tos, tales como un polialcohilén-glicol (patente francesa
7.4.72.

400762

19



núm. 1.554.210), un metoxi- ó etoxi-polietilen-glicol
(patente francesa núm. 1.466.352), aldehido-alcoholes
(patente francesa núm. 1.501.578), derivados de la morfo-
lina (patente francesa núm. 1.501.616), entre otros, pero
5 la mejora de la capacidad de absorción de agua está acom-
pañada en cada caso por inconvenientes tales como el de-
terioro de las propiedades mecánicas, el tacto desagrada-
ble, y otros defectos que limitan las posibilidades de
aplicación práctica de los artículos fabricados a base de
10 espuma de poliuretano.

Las espumas actuales de escasa capacidad
para soportar cargas, se obtienen generalmente con compo-
siciones de bajo contenido en agua y de contenido elevado
en agentes de expansión tales como el tricloromonofluoro-
15 metano o el cloruro de metileno. Estas técnicas son muy
delicadas de llevar a la práctica, y conducen a artículos
de calidades a menudo muy mediocres. La utilización de po-
líéteres-polialcoholes que contienen a la vez grupos deri-
vados del óxido de etileno y del óxido de propileno con
20 poliisocianatos no purificados, conduce a espumas de al-
véolos cerrados que es necesario tratar por aplastamiento
para provocar la apertura de los mismos. Además, es incom-
patible con la adición de los aceites de silicona habitua-
les, lo cual entraña grandes dificultades de realización.

25 Los compuestos polihidroxilados conocidos

7.4.72.

400762 19



5 para la preparación de las espumas son generalmente poliéteres-polialcoholes resultantes de la condensación de uno o varios óxidos de alcoholeno con al menos un compuesto que posee varios átomos de hidrógeno activo, tal como un polialcohol, una amina, etc. (patente francesa núm. 1.597.727); pueden estar constituidos también por una mezcla de varios compuestos polihidroxilados de este tipo (patente de los Estados Unidos de América Núm. 3.457.203). Entre los óxidos de alcoholeno, los utilizados con mayor frecuencia son el óxido de etileno y el óxido de propileno. En este último caso, el contenido en óxido de etileno no sobrepasa el valor de 40%, conduciendo los valores más altos a dificultades muy grandes de puesta en práctica. El empleo de productos que presentan un contenido elevado en óxido de etileno es, sin embargo, particularmente buscado por la industria de las espumas; es en efecto el menos costoso de los óxidos de alcoholeno actualmente disponibles.

15
20 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de espumas de poliuretano hidrófilas o de una capacidad muy escasa para soportar cargas, no utilizando dicho procedimiento sustancia alguna aparte de los poliisocianatos y los poliéteres-polialcoholes, susceptible de alterar las propiedades mecánicas.
25
7.4.72.



La invención tiene como objeto adicional un procedimiento para la obtención de espumas de poliuretano hidrófilas, o de capacidad muy escasa para soportar cargas, que evita las dificultades de los procedimientos anteriores que utilizan cantidades de agua reducidas y cantidades importantes de otros agentes de expansión.

Asimismo, la invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de espumas de poliuretanos hidrófilas o de capacidad muy escasa para soportar cargas que permite la utilización de poliéteres-polialcoholes de bajo precio, debido a que contienen una proporción elevada de óxido de etileno, y de poliisocianatos no purificados sin recurrir, como agentes tensioactivos, a aceites de silicona no habituales.

La invención tiene además por objeto, a título de nuevos productos, las espumas de poliuretanos obtenidas por un tal procedimiento, así como los artículos fabricados a partir de estas espumas, siendo dichos productos hidrófilos, de capacidad muy escasa para soportar cargas, y poseyendo una gran capacidad de absorción de agua así como propiedades excelentes de absorción frente a la gasolina y los aceites minerales.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de espumas flexibles de poliuretanos de carácter hidrófilo, por reacción de un poliisocianato con

7.4.72.

400762

19 ABR 1972



al menos un compuesto hidroxilado en presencia de un catalizador y de un agente de hinchamiento así como de aditivos usuales en las composiciones para espumas de poliuretanos, estando caracterizado dicho procedimiento porque, como compuesto hidroxilado, se utiliza un poliéter-polialcohol que contiene de 50 a 70% de grupos óxido de etileno, expresados en peso con relación al poliéter-polialcohol, y que posee las características siguientes:

5 a) el peso molecular medio equivalente está comprendido entre 800 y 2.000 por cada grupo hidroxilo;

10 b) el número \underline{x} de grupos hidroxilos primarios, referido al número total de grupos hidroxilos, está comprendido entre 35 y 55%;

15 c) la relación \underline{y} del contenido en óxido de etileno al contenido en grupos hidroxilos primarios está comprendida entre 1,1 y 1,7,

con la condición adicional de que para los valores de \underline{x} comprendidos entre aproximadamente 45 y 55% la relación \underline{y} es inferior a 1,3 aproximadamente, mientras que los valores de la relación \underline{y} superiores a 1,3 implican valores de \underline{x} correspondientes comprendidos entre aproximadamente 35 y 45%;

20 d) el punto de enturbiamiento determinado según el método AFNOR T 73 403, método B, es inferior a

25
7.4.72.



30;

y por el hecho de que se utilizan en la práctica el poliisocianato y el poliéter-polialcohol en cantidades tales que la relación NCO/OH del número de grupos isocianatos al número de grupos hidroxilos es al menos igual a 1.

Entre los poliisocianatos convenientes para las necesidades de la invención se puede citar el toluendiisocianato (TDI) en forma de mezcla de los isómeros 2-4 y 2-6. Esta mezcla contiene preferentemente 80% en peso del isómero 2-4 y 20% en peso del isómero 2-6, pero puede contener proporciones diferentes tales como 70 y 30% respectivamente, de los isómeros que anteceden. La preparación del toluendiisocianato conduce a una mezcla que contiene junto a este compuesto, en menor proporción, productos pesados y aceitosos que se pueden separar por destilación, recogándose el toluendiisocianato por la cabeza de la columna. El procedimiento de la invención utiliza tanto el producto puro recogido en cabeza, como un producto parcialmente purificado, recogido en un plato intermedio de la columna, o incluso el producto no destilado conocido como poliisocianato no purificado.

Por consiguiente, conviene tener presente esta ventaja práctica conseguida por medio de la invención, gracias a la cual las mezclas brutas de destilación de toluendiisocianato se pueden utilizar directamente. Es

7.4.72.

400762



5 te tipo de mezclas se prefiere desde el punto de vista económico, debido a que es fácilmente asequible en el mercado. Sin embargo, es posible, sin salirse del marco de la invención, utilizar otros constituyentes que presentan al menos dos grupos isocianatos, tales como los que se utilizan habitualmente en las composiciones de poliuretanos alveolares.

10 Uno de los medios esenciales de la invención, es la utilización de un poliéter-polialcohol que responde a las especificaciones (a) a (d) mencionadas anteriormente. Las características del poliéter-polialcohol son, efectivamente, críticas para la obtención de los resultados de la invención. En la presente descripción, se entiende por poliéter-polialcohol un compuesto polihidro-

15 xilado único o una mezcla de compuestos hidroxilados, que presenten el conjunto de las características (a) a (d) de finidas arriba. En la aplicación práctica de la invención, se debe recurrir generalmente a una mezcla de varios poliéteres-polialcoholes, y preferentemente a dos polialco-

20 holes no solubles entre sí, presentando dicha mezcla simultáneamente el conjunto de las características (a) a (d). Los poliéteres-polialcoholes que se pueden utilizar pertenecen preferentemente a las categorías siguientes:

25 - los poliéteres-polialcoholes obtenidos por condensación estadística de mezclas de óxido de etile

7.4.72.

400762

19



no y óxido de propileno con un iniciador que posea al me-
nos 2 átomos de hidrógeno activo, conteniendo este polié-
ter-polialcohol 58 a 77% de óxido de etileno y 35 a 44% de
grupos hidroxilos primarios;

5

- los poliéteres-polialcoholes obtenidos
por condensación sucesiva de óxido de propileno y seguida-
mente de óxido de etileno con un iniciador que posea al
menos 2 átomos de hidrógeno activo, conteniendo este po-
liéter-polialcohol de 4 a 15% de óxido de etileno y de
35 a 60% de grupos hidroxilos primarios.

10

Según la invención, se obtienen resultados
satisfactorios cuando la relación x está comprendida en-
tre 35 y 45% y la relación y está comprendida entre 1,3
y 1,7. Se ha encontrado igualmente que, cuando la rela-
ción $x = \text{OHP/OHT}$ aumenta, la relación $y = \text{OE/OHP}$ disminu-
ye.

15

Así, se ha encontrado que se podrían pre-
parar espumas de poliuretanos muy flexibles, de capacidad
muy escasa para soportar cargas, utilizando un poliéter-
polialcohol o una mezcla de poliéteres-polialcoholes al-
gunas de cuyas características se sitúan fuera de los in-
tervalos de 35 a 45% para x y de 1,3 a 1,7 para y arriba
mencionados. En particular, se han obtenido espumas que
tienen propiedades satisfactorias con poliéteres-polial-
coholes cuya relación de número de grupos hidroxilos pri-

20

25

7.4.72.

400762



5 marios al número total de grupos hidroxilos es superior a 45%, con la condición de que la relación del contenido en óxido de etileno al contenido en grupos hidroxilos primarios sea inferior a 1,3, permaneciendo invariables las restantes características a) y d).

10 Para valores de x comprendidos entre aproximadamente 45 y 55%, es conveniente, por tanto, elegir valores de y inferiores a 1,3 aproximadamente, mientras que los valores de y superiores a 1,3 implican valores correspondientes de x comprendidos entre aproximadamente 35 y 45%.

15 Entre los iniciadores, se eligen preferentemente aquéllos que poseen al menos 3 átomos de hidrógeno activo, tales como la glicerina, el trimetilolpropano, la pentaeritrita, y la sorbita.

En los ejemplos ilustrativos de fabricación de espumas que siguen, se utilizan los poliéteres-polialcoholes siguientes:

20 Poliéter-polialcohol A: Obtenido por condensación estadística, en dietilen-glicol, de una mezcla compuesta de 75 partes de óxido de etileno y 25 partes de óxido de propileno. Después del tratamiento, el producto posee un índice de hidroxilo de 55, una viscosidad a 37,8°C de 450 centipoises, y contiene 43% de hidroxilos primarios.

25 Poliéter-polialcohol B: Obtenido por condensación estadística.
7.4.72.

400762

19



- 5 tica, en trimetilol-propano, de una mezcla compuesta de 75 partes de óxido de etileno y 25 partes de óxido de propileno. Después del tratamiento, el producto tiene un índice de hidroxilo de 45, una viscosidad a 37,8°C de 450 centipoises, y contiene 39% de hidroxilos primarios.
- 10 Poliéter-polialcohol C: Obtenido por condensación sucesiva en trimetilol-propano de 3.900 partes en peso de óxido de propileno, seguidas por 450 partes de óxido de etileno. Después del tratamiento, el producto tiene un índice de hidroxilo de 36, una viscosidad a 37,8°C de 300 centipoises, y contiene 45% de hidroxilos primarios.
- 15 Poliéter-polialcohol D: Obtenido por fijación sucesiva en glicerina de 3.470 partes en peso de óxido de propileno, seguidas por 91 partes en peso de óxido de etileno. Después del tratamiento, el producto final tiene un índice de hidroxilo de 46, conteniendo 2,5% de óxido de etileno y 20% de hidroxilos primarios.
- 20 Poliéter-polialcohol E: Obtenido por fijación estadística en pentaeritrita de una mezcla de 3.700 partes en peso de óxido de etileno y 1.064 partes en peso de óxido de propileno. Después del tratamiento, el producto final tiene un índice de hidroxilo de 45,7, conteniendo 75% de óxido de etileno y 43% de hidroxilos primarios.
- 25 Poliéter-polialcohol F: Obtenido por fijación sucesiva en etilen-diamina de 3.010 partes en peso de óxido de propi-
- 7.4.72.

400762



leno seguidas por 630 partes de óxido de etileno. Después del tratamiento, el producto final tiene un índice de hidroxilo de 60, conteniendo 17% de óxido de etileno y 56% de hidroxilos primarios.

5 Poliéter-polialcohol G: Obtenido por fijación sucesiva en etilen-glicol, en primer lugar, de una mezcla de 470 partes en peso de óxido de propileno y 1.600 partes en peso de óxido de etileno, seguidas por 66 partes en peso de óxido de propileno. Después del tratamiento, el producto final tiene un índice de hidroxilo de 51, conteniendo 74% de óxido de etileno y 20% de hidroxilos primarios.

10 Poliéter-polialcohol H: Obtenido por fijación sucesiva en propilen-glicol de 1.834 partes en peso de óxido de propileno, seguidas por 290 partes en peso de óxido de etileno. Después del tratamiento el producto final tiene un índice de hidroxilo de 51, conteniendo 13% de óxido de etileno y 31% de hidroxilos primarios.

15 Poliéter-polialcohol I: Obtenido por condensación estadística en trimetilol-propano, de una mezcla compuesta de 75 partes en peso de óxido de etileno y 25 partes en peso de óxido de propileno. Después del tratamiento, el producto posee un índice de hidroxilo de 42, una viscosidad a 37,8°C de 470 centipoises, y contiene 50% de hidroxilos primarios.

20 Poliéter-polialcohol J: Obtenido por condensación sucesiva

25
7.4.72.

400762



5 va en trimetilol-propano, de 3.900 partes en peso de óxi-
do de propileno, seguidas por 450 partes en peso de óxi-
do de etileno. Después del tratamiento, el producto tiene
un índice de OH de 36, una viscosidad a 37,8°C de 320 cen-
tipoisés, y contiene 50% de hidrosilos primarios.

10 Otro medio propuesto por la invención, en
combinación con la utilización de un poliéter-polialcohol
específico, consiste en ajustar las proporciones relati-
vas del poliisocianato y del poliéter-polialcohol, de tal
modo que la relación de los grupos NCO/OH sea igual o su-
perior a 1.

15 Una particularidad del procedimiento de la
invención reside igualmente en el hecho de que el agente
de expansión está constituido por agua, y eventualmente,
por otro producto ya conocido y utilizado con esta finali-
dad en las composiciones de espumas de poliuretanos.

20 El experto en la técnica conoce los diver-
sos productos utilizados en las composiciones para espu-
mas de poliuretanos así como la técnica de la fabricación
de estas espumas. Como referencia, por ejemplo, se puede
citar la obra de Saunders y Frisch "Polyurethanes, Chemis-
try and Technology", parte II, Interscience, New York,
1964.

25 La invención se ilustrará a continuación,
7.4.72. sin ser limitada en modo alguno, por los ejemplos que si-

400762



guen; salvo indicación en contrario, las cantidades de los productos que se citan son partes en peso. Las propiedades de las espumas están determinadas por los métodos siguientes:

5 - Medida de la capacidad para soportar cargas

La medida se efectúa de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM D 1564-62 T. Sobre una muestra de espuma que tiene la forma de un paralelepípedo rectangular de 400 mm x 400 mm x 100 mm, se aplica el plato circular del "indentómetro", cuya superficie es de 322,5 cm². La capacidad para soportar cargas se expresa por la carga en kg que es preciso colocar sobre el plato para obtener hundimientos de 25, 40, 50 y 65% respectivamente.

15 - Medida de la porosidad

Por un tubo de 22 milímetros de diámetro, que penetra 10 mm en un paralelepípedo de espuma de 100 x 100 x 50 mm, se hace pasar un caudal de aire constante de 8 litros/minuto. Se lee la pérdida de carga en un manómetro de agua en forma de U montado en derivación. La resistencia al paso del aire a través de la muestra de espuma se expresa en milímetros de agua, correspondientes a la diferencia de nivel entre las dos superficies del agua contenida en el tubo en U.

25
7.4.72. - Medida del poder secante



Se extienden lo más uniformemente posible 50 cm³ de agua sobre una superficie cuadrada de 50 cm de lado. Se procede seguidamente al secado con las dos caras de una muestra de espuma que tiene las dimensiones normalizadas de una esponja de 14 x 9 x 5 cm, en un tiempo de 20 segundos. El poder secante se mide por el porcentaje de agua absorbida con relación a la cantidad de agua esparcida.

- Medida de la retención de agua

Se coloca una muestra de espuma de 14 x 9 x 5 cm sobre una rejilla en forma de U. Se pesa el conjunto, se introduce seguidamente el todo en una cubeta de agua, sumergiéndose enteramente la espuma en el agua. Se oprime una sola vez la espuma y se deja que la misma se recupere. Se retira inmediatamente el conjunto rejilla más espuma y se deja escurrir durante 2 minutos. Se pesa de nuevo el conjunto rejilla más espuma. La diferencia de peso representa el agua retenida. Los resultados se expresan por el cociente del peso de agua retenida por el peso de la muestra de espuma.

Los ejemplos que siguen ilustran las ventajas de la invención, sin que tengan carácter limitativo alguno.

EJEMPLOS 1 a 4

Se efectúa, con ayuda de un agitador que

25
7.4.72.

400762



gira a 2.800 r.p.m., la mezcla del poliéter-polialcohol A con el poliéter-polialcohol C y los coadyuvantes habituales indicados en la tabla I. Después de la homogenización de la mezcla, se introduce la cantidad de toluendii-

5 socioanato 80/20 (constituído por 80 y 20% respectivamente de los isómeros 2-4 y 2-6) correspondiente a la relación numérica de los grupos NCO/OH que figura en la tabla I. Se mantiene la agitación durante algunos segundos, después de lo cual se vierte la mezcla en un molde de forma

10 cúbica de 40 cm de lado. Aparece la espuma, se expande la mezcla, y una vez acabada la reacción, se trata la espuma en una estufa a 70°C durante 15 minutos. Después de 24 horas de reposo, se procede a las determinaciones físicas cuyos resultados se recogen en la tabla I. En todos

15 estos ensayos, se utilizan 850 partes en peso del poliéter-polialcohol A y 150 partes del poliéter-polialcohol C.

Esta mezcla tiene las características siguientes:

	Indice de hidroxilo:	52,1
20	% de hidroxilos primarios:	43,6
	Relación de óxido de etileno a hidroxilos primarios:	
	OE/OH.P :	1,5
	Punto de enturbiamiento:	27

25 Estos ejemplos muestran que, conservando una excelente hi
7.4.72.

400762



drofilia, se puede hacer variar la flexibilidad de la espuma, actuando sobre la relación NCO/OH, el sistema catalítico o la cantidad de agua.

EJEMPLOS 5 a 9

5

Estos ensayos se llevan a cabo en una máquina Martin Sweet a un caudal total de 15 kg/min.

Se utiliza una mezcla de los poliéteres-polialcoholes B y C a razón de 78 partes de B y 22 partes de C, salvo en el ejemplo 6. La mezcla tiene las características siguientes:

10

Indice de hidroxilo:	43
% de hidroxilos primarios	40,3
OE/OH.P:	1,55
Punto de enturbiamiento:	26,5

15

En el ejemplo 6, se utilizan 70 partes del poliéter-polialcohol B y 30 partes del poliéter-polialcohol C. Esta mezcla tiene características un tanto modificadas:

Indice de hidroxilo:	42,3
% de hidroxilos primarios:	40,8
OE/OH.P:	1,36
Punto de enturbiamiento:	26,5

20

En el ejemplo 7, se ha utilizado un toluendiisocianato que contiene 65% del isómero 2-4 y 35% del isómero 2-6. En los ejemplos 8 y 9, se ha utilizado un toluendiisocianato no purificado que da, por valoración,

25

7.4.72.

400762

19



43% de grupos NCO, vendido en el mercado bajo la denominación "Lilène F" por la Société Dekachimie.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla II.

5

EJEMPLOS 10, 11 y 12

En estos ejemplos, se preparan las espumas utilizando como agente de expansión triclorofluorometano. La tabla III da las propiedades de las espumas obtenidas.

EJEMPLO 13

10

Se opera como en el ejemplo 5, excepto que se cambia la proporción de los poliéteres-polialcoholes B y C, lo que da la composición siguiente:

	poliéter-polialcohol B	92
	poliéter-polialcohol C	8
15	agua	3
	"Dabco WT" *	0,4
	aceite de silicona BF 2270	1
	TDI 80/20 - relación NCO/OH	1,05

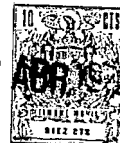
20

* Trietilendiamina vendida en el mercado por la Société Air Products.

25
7.4.72.

La mezcla de los dos poliéteres, en las proporciones indicadas, contiene 39,5% de OH primarios, posee un índice de OH de 44,6, un punto de enturbiamiento de 27 y una relación OE/OH.P de 1,75, estando, por consiguiente, fuera de los límites previstos por la invención

400762 19



La espuma comienza a espesarse, y después se desploma. Un cambio de catálisis o de aceite de silicona no proporciona mejora alguna.

EJEMPLO 14

5 Se opera como en el ejemplo 5, excepto que se altera la proporción de los poliéteres B y C, lo cual da la fórmula siguiente:

poliéter-polialcohol B	64
poliéter-polialcohol C	36
10 agua	3
"Dabco WT"	0,4
aceite de silicona BF 2270	1
TDI 80/20 - relación NCO/OH	1,05

15 La mezcla de los dos poliéteres, en las proporciones indicadas, contiene 41% de OH primarios, posee un índice OH de 41,5, un punto de enturbiamiento de 26, y una relación OE/OH.P de 1,20, estando, por consiguiente, fuera de los límites previstos por la invención. La espuma se expande y después se desploma en un 50%.
20 Una variación importante en la catálisis o en el contenido de silicona puede impedir la caída, pero la espuma obtenida entonces es de alvéolos cerrados.

EJEMPLOS 15 y 16

25 Estos ejemplos ilustran la utilización de mezclas de otros poliéteres-polialcoholes. Las características de
7.4.72.

400762 19 ABR.



estas mezclas son las siguientes:

	B = 78%	E = 70%
	D = 22%	C = 30%
	Indice de hidroxilo	45,2 42,8
5	% de óxido de etileno	59 55,5
	% de hidroxilos primarios	34,8 43,6
	OE/OH.P	1,70 1,27
	Punto de enturbiamiento	< 30 < 30

10 Las composiciones utilizadas y las propiedades de las espumas obtenidas se indican en la tabla IV.

Se comprueba que todas las mezclas de poliéteres-polialcoholes que están conformes con las características de la invención dan espumas de una flexibilidad extraordinaria. Los ejemplos que siguen muestran que 15 las características de la invención concernientes a la mezcla de poliéteres-polialcoholes son todas necesarias. Cuando no se respeta una sola de entre ellas, no se obtiene espuma alguna, o bien se obtienen espumas inutilizables cualesquiera que sean las restantes condiciones 20 elegidas.

EJEMPLO 17

Se prepara la composición siguiente:

	poliéter-polialcohol A	85
	poliéter-polialcohol H	15
25	agua	3,6

7.4.72.

400762



"Dabco WT"	0,10
dibutildilaurato de estaño	0,22
silicona BF 2270	0,80
TDI 80/20 - relación NCO/OH	1,05

5

La mezcla de los dos poliéteres, en las proporciones indicadas, presenta las características medias siguientes:

Indice de hidroxilo	54,8
% de óxido de etileno	65,7
% de OH primarios	42,9
relación OE/OH.P	1,56
punto de enturbiamiento	> 30

10

El punto de enturbiamiento queda fuera de los límites previstos por la invención.

15

La espuma se expansiona y después se desploma. Un cambio de catálisis no produce mejora alguna.

EJEMPLO 18

Se prepara la composición siguiente:

20

poliéter-polialcohol G	85
poliéter-polialcohol C	15
agua	3,60
"Dabco WT"	0,10
dibutildilaurato de estaño	0,22
silicona BF 2270	0,80
TDI 80/20 - relación NCO/OH	1,05

25

7.4.72.

400762

19A



La mezcla de los dos poliéteres, en las proporciones indicadas, presenta las características medias siguientes:

5	índice de hidroxilo	48,7
	% de óxido de etileno	65,2
	% de OH primarios	23,7
	relación OE/OH.P	2,76
	punto de enturbiamiento	< 30

10 La relación OE/OH.P queda fuera de los límites previstos por la invención.

La espuma se expande y después se desploma. Un cambio de catálisis no proporciona mejora alguna.

EJEMPLO 19

Se prepara la composición siguiente:

15	poliéter-polialcohol B	85
	poliéter-polialcohol F	15
	agua	3
	"Dabco WT"	0,8
	silicona BF 2270	1
20	TDI 80/20 - relación NCO/OH	1,05

La mezcla de los dos poliéteres en las proporciones indicadas, presenta las características medias siguientes:

7.4.72.



índice de hidroxilo	47,5
% de óxido de etileno	66,3
% de OH primarios	41,5
relación OE/OH.P	1,60
punto de enturbiamiento	> 30

5

El punto de enturbiamiento queda fuera de los límites previstos por la invención.

La espuma se expande y después se desploma.

Un cambio de catalizador no proporciona mejora alguna.

10

EJEMPLO 20

Se utiliza una mezcla de los poliéteres-polialcoholes I y J, a razón de 85 partes de I por 15 partes de J.

La mezcla tiene las características siguientes:

índice de hidroxilo	41,1
% de hidroxilos primarios	50
relación del contenido de óxido de etileno al contenido en grupos hidroxilos primarios, OE/OH.P	1,30
punto de enturbiamiento	< 30

15

20

EJEMPLO 21

Se utiliza una mezcla de los poliéteres-polialcoholes (I) y (J) a razón de 78 partes de I y 22 partes de J.

La mezcla tiene las características siguientes:

25

7.4.72.

400762 19



índice de hidroxilo 40,7
% de hidroxilos primarios 50
relación OE/OH.P 1,21
punto de enturbiamiento < 30

5

EJEMPLO 22

Se utiliza una mezcla de los poliéteres-polialcoholes I y J a razón de 70 partes de I y 30 partes de J.

La mezcla tiene las características siguientes:

10

índice de hidroxilo 40,2
% de hidroxilos primarios 50
relación OE/OH.P 1,11
punto de enturbiamiento < 30

15

Se han utilizado los poliéteres-polialcoholes de los ejemplos 1 a 3 para la fabricación de espumas de poliuretanos en una máquina "Martin Sweet".

Las fórmulas y las propiedades de las espumas obtenidas se resumen en la tabla siguiente:

7.4.72.

7.4.72.

Ejemplo 20 Ejemplo 21 Ejemplo 22

Poliéter-polialcohol I	85	78	70
Poliéter-polialcohol J	15	22	30
Agua	3	3	3
DABCO (trietilen-diamina)	0,13	0,10	0,10
Dimetiletanolamina	0,20	0,40	0,60
Silicona BF 2270	1	1	1
Mezcla de toluendiisocianato, TDI 80/20 - - relación NCO/OH	1,05	1,05	1,05
Densidad, g/l	28,7	28,3	28,4
Porosidad, mm de agua	1	1	1
Capacidad para soportar cargas en RMA: para 25%	7,2	5,8	5,2
40%	8	7,2	6,8
50%	9,6	8,4	8
65%	12,5	11,2	11

400762

19



TABLA I
Composición, partes en peso Propiedades

Ejemplo N ^o .	Poliéteres-polialcoholes	Agua	Coadyuvantes	NCO/OH	Densidad g/l.	Porosidad	Capacidad para soportar cargas, kg	Retención de agua (R)	Poder sécate
1	A = 850 C = 150	36	Dabco WT=1 coadyuvante a=2,1 silicona *** = 8	1,05	26	2	25%=12 40%=14,6 50%=16,5 65%=20,5	25	92 %
2	A = 850 C = 150	36	coadyuvante b** = 1 coadyuvante a = 2,2 silicona = 8	1,05	26	2	25%=12,5 40%=15 50%=16,8 65%=21	25	92 %
3	A = 850 C = 150	36	coadyuvante b=1 coadyuvante a=2,2 silicona = 8	1,02	26,5	2	25%=11,5 40%=14 50%=16 65%=20	26	93 %
4	A = 850 C = 150	25	Dabco WT=3 coadyuvante b=3 silicona = 6	1,02	31	2	25%=2,5 40%=3,4 50%=4 65%=5,6	27	95 %

* coadyuvante a = dibutildilaurato de estaño

** coadyuvante b = dimetiletanolemina

*** silicona = aceite de silicona BF 2270

400762

19



7.4.72.

TABLA II

Ejemplo Composición, partes en peso Partes en pesos Propiedades

Ejemplo Num.	Poliéteres-polialcoholes	Agua	Coadyuvantes	NCO/OH	Densidad g/l.	Porosidad, mm de agua	Capacidad para soportar cargas, kg
5	B = 78	3	Dabco WT = 0,4 silicona = 1	1,05	27,5	1	25% = 3,6
	C = 22						40% = 4,6
6	B = 70	3	Dabco WT = 0,4 Silicona = 1	1,05	28	1	25% = 2,8
	C = 30						40% = 3,7
7	B = 78	3	Dabco WT = 0,5 Silicona = 1	1,05	28,2	1	25% = 6,4
	C = 22						40% = 7,8
8	B = 78	2,2	Dabco WT = 0,3 coadyuvante b = 1,5 silicona = 1	1,05	39	2	25% = 5,7
	C = 22						40% = 7,5
9	B = 78	2,5	Dabco WT = 0,3 coadyuvante b = 1,3 silicona = 0,8	1,05	33,5	2	25% = 5
	C = 22						40% = 7
							50% = 8,5
							65% = 11,9

400762

19



7.4.72.

TABLA III

Ejemplo N°	Composición, partes en peso				Propiedades			
	Poliéteres- -polialcoholes	Agua	Coadyuvantes	CCl ₃ F	NCO/OH	Densidad, g/l.	Porosi- dad, mm de agua	Capacidad para soportar cargas, kg
10	B = 78 C = 22	3	Dabco WT=0,2 coadyuvante b=0,7 silicona=1,4	16	1,12	16,6	1	25% = 1,4 65% = 3,8
11	B = 78 C = 22	3,5	Dabco WT=0,3 coadyuvante b=0,3 silicona= 1,4	15	1,06	15,5	1	25% = 1,25 65% = 3,8
12	B = 70 C = 30	3,5	Dabco WT=0,3 coadyuvante b=0,3 silicona =1,4	15	1,06	15,7	1	25% = 1,25 65% = 3,8

4007621g



7.4.72.

TABLA IV

Ejemplo Núm.	Composición, partes en peso			Propiedades			
	Poliéteres- -polialcoho- les	Agua	Coadyuvantes	NCO/OH	Densidad, g/l	Porosidad, mm de agua	Capacidad para soportar cargas
15	B = 78	3	Dabco WT = 0,8 silicona = 1	1,05	28	2	25% = 3,7
	D = 22						40% = 4,7
							50% = 6,2
							65% = 8,9
16	E = 70	3	Dabco WT = 0,8 silicona = 0,8	1,05	28	1	25% = 3,9
	C = 30						40% = 4,9
							50% = 6,5
							65% = 9,2

400762

19



400762



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 15 de Marzo de 1971, bajo el No 7108.967, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

10 1.- Procedimiento para la obtención de es-
pumas flexibles de poliuretanos de carácter hidrófilo, por
reacción de un poliisocianato con al menos un compuesto
hidroxilado en presencia de un catalizador y de un agente
de hinchamiento, así como de aditivos usuales en las com-
15 posiciones para espumas de poliuretanos, caracterizándose
dicho procedimiento por el hecho de que, como compuesto
hidroxilado, se utiliza un poliéter-polialcohol que con-
tiene de 50 a 70% de grupos óxido de etileno, expresados
en peso con relación al poliéter-polialcohol y que posee
19 las características siguientes: a) el peso molecular me-
7.4.72.

400762



5 dio equivalente está comprendido entre 800 y 2000 por cada grupo hidroxilo; b) el número \underline{x} de grupos hidroxilos primarios, con relación al número total de grupos hidroxilos, está comprendido entre 35 y 55%; c) la relación \underline{y} del contenido en óxido de etileno al contenido en grupos hidroxilos primarios está comprendida entre 1,1 y 1,7, con la condición suplementaria de que para los valores de \underline{x} comprendidos entre aproximadamente 45 y 55%, la relación \underline{y} es inferior a 1,3 aproximadamente, mientras que los valores de la relación \underline{y} superiores a 1,3 implican valores de \underline{x} correspondientes comprendidos entre aproximadamente 35 y 45%; d) el punto de enturbiamiento determinado según el método AFNOR T 73 403, método B, es inferior a 30; y por el hecho de que se utilizan el poliisocianato y el polieter-polialcohol en cantidades tales que la relación NCO/OH del número de grupos isocianatos al número de grupos hidroxilos es al menos igual a 1.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, como poliisocianato, se utiliza el toluendiisocianato en forma de la mezcla de sus isómeros 2-4 y 2-6, purificándose o no dicha mezcla por destilación.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, como compuesto polihidroxilado, se utiliza una mezcla de poliéteres-polial

25
7.4.72.

mge

400762



coholes que presenta en combinación el conjunto de las propiedades (a) a (d).

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que los poliéteres-polialcoholes utilizados en mezcla pertenecen a las categorías siguientes: - los poliéteres-polialcoholes obtenidos por condensación estadística de mezclas de óxido de etileno y de óxido de propileno sobre un iniciador que posea al menos 2 átomos de hidrógeno activo, conteniendo este poliéter-polialcohol de 58 a 77% de óxido de etileno y de 35 a 44% de grupos hidroxilos primarios; - los poliéteres-polialcoholes obtenidos por condensación sucesiva de óxido de propileno seguido por óxido de etileno sobre un iniciador que posee al menos 2 átomos de hidrógeno activo, conteniendo este poliéter-polialcohol de 4 a 15% de óxido de etileno y de 35 a 60% de grupos hidroxilos primarios.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado por el hecho de que los poliéteres-polialcoholes utilizados se seleccionan entre los compuestos siguientes: poliéter-polialcohol A: obtenido por condensación estadística, sobre dietilen-glicol, de una mezcla compuesta por 75 partes de óxido de etileno y 25 partes de óxido de propileno; poliéter-polialcohol B: obtenido por condensación estadística, sobre trimetilol-propano, de una mezcla compuesta por 75 partes de

25
7.4.72.

ME

400762



5 óxido de etileno y 25 partes de óxido de propileno; polié-
ter-polialcohol C: obtenido por condensación sucesiva so-
bre trimetilol-propano de 3.900 partes en peso de óxido
de propileno, seguidas por 450 partes de óxido de etile-
10 no; poliéter-polialcohol D: obtenido por fijación sucesi-
va sobre glicerina de 3.470 partes en peso de óxido de
propileno, seguidas por 91 partes en peso de óxido de eti-
leno; poliéter-polialcohol E: obtenido por fijación esta-
dística sobre pentaeritrita de una mezcla de 3.700 partes
15 en peso de óxido de etileno y 1.064 partes en peso de óxi-
do de propileno; poliéter-polialcohol I: obtenido por con-
densación estadística sobre trimetilol-propano, de una
mezcla compuesta por 75 partes en peso de óxido de etile-
no y 25 partes en peso de óxido de propileno. Después del
20 tratamiento, el producto posee un índice de hidroxilo de
42, una viscosidad a 37,8°C de 470 centipoises, y contie-
ne 50% de hidroxilos primarios; poliéter-polialcohol J:
obtenido por condensación sucesiva sobre trimetilolpropa-
no de 3.900 partes en peso de óxido de propileno, segui-
das por 450 partes en peso de óxido de etileno; después
del tratamiento, el producto tiene un índice de OH de 36,
una viscosidad a 37,8°C de 320 centipoises, y contiene
50% de hidroxilos primarios.

25 6.- Procedimiento según una cualquiera de
7.4.72. las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de

mlc

400762

19 ABR 1972



que el agente de expansión contiene agua y eventualmente otro compuesto de formación de espuma, tal como el triclorofluorometano.

5 7.- Procedimiento para la obtención de espumas flexibles de poliuretanos de carácter hidrófilo.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 ABR 1972

P. A.

Alberto de Eizoburu
Por Poderes

G.D.S.
7.4.72.

mfe