

Int. Cl. CO8G 18/14, CO8K 3/34

403016

20 MAR 1972 Int. Cl. CO8J

403016

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

por DIEZ años

en España, a favor de la firma ICOA POLIURETANOS, S.A.,
entidad española establecida en VILLARREAL DE ALAVA -
Alava - Km. 14 de Vitoria a Bilbao - Carretera N-240,
la cual se refiere a:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN
PLASTICO CELULAR "

...oOo...

MEMORIA DESCRIPTIVA

Extracto del invento.- Para la fabricación
del plástico celular que propone la invención se pro-
cede de la siguiente forma:

5.- - Incorporación en el material polimérico -
celular, de forma uniformemente dispersada, de una car-
ga mineral inerte, que puede ser simple o mezcla de --
dos o más productos inorgánicos inertes.

10.- - Siendo la densidad de esta carga al menos
de 2 gs. por centímetro cúbico.



1972

403016

-2-

- Siendo el tamaño de las partículas que componen esta carga comprendido entre 50 y 800 micras.

-Siendo la proporción de esta carga desde un 1 a un 200 % en peso, sobre el peso de la porción polimérica del material que se fabrica.

5.-

- Que se entiende la carga mineral INERTE, desde el punto de vista químico y en relación a las materias primas que intervengan y las materias que puedan resultar en el proceso de fabricación.

10.-

La invención se refiere principalmente un procedimiento para la obtención de un material celular de poliuretano del tipo adecuado para su empleo en la industria tapicera. Más concretamente se describe la preparación de una espuma de poliuretano flexible del tipo que se prepara por reacción entre un polyalquilen eter glicol e isocianatos.

15.-

Se ha desarrollado hasta el presente una gran cantidad de esfuerzos técnicos para obtener una espuma de poliuretano que poseyera, además de las típicas de este género de productos, las cualidades de peso, cuerpo y tacto características de las espumas de latex.

20.-

Incrementando la cantidad de poliuretano por unidad de volumen y aplicando la formulación adecuada quizás pudiera obtenerse el peso y tacto deseado sin embargo el costo de fabricación sería excesivo.

25.-

Hasta el momento se han realizado esfuerzos para incrementar la densidad del poliuretano añadiendo ciertas cantidades de refuerzos minerales finamente divididos. Sin embargo no se ha superado la proporción

30.-

403016

-3-

de refuerzo mineral del 10 o como mucho el 25 % sobre el peso total de los reactivos que forman la espuma - sin deteriorar o debilitar notablemente las características de resistencia a la tracción y al desgarre.

5.-

De acuerdo con la presente memoria es posible obtener una espuma flexible de poliuretano mejorada que poseyendo substancialmente una alta densidad y las características al tacto y de confort propias de una espuma de latex conserva al mismo tiempo las típicas propiedades, de una espuma convencional de poliuretano con más baja densidad, tales como el alargamiento y la resistencia a la tracción.

10.-

De acuerdo con la invención es posible fabricar una espuma de poliuretano flexible apta para su empleo en la industria de tapicería y substancialmente con la densidad y el cuerpo de una espuma de latex, incluyendo en la espuma de poliuretano flexible de un 30 a 200 % en peso, sobre la porción de poliuretano, de un material de refuerzo uniformemente dispersado.

15.-

20.-

Este material de refuerzo es una carga o mezcla de cargas minerales inertes más o menos esféricas y con una densidad de al menos 2 gr/c.c. y un tamaño de partícula comprendido entre 50 y 800 micras. Dicho material de poliuretano en ausencia del refuerzo es un material de baja densidad como por ejemplo de 16-32 Kg/m³ y cuando lleva el refuerzo puede alcanzar valores de 50-64 Kg/m³ típicos de una espuma de latex; además esta espuma así fabricada posee el volumen, la resistencia a la tracción, alargamiento y dureza características de la espuma equivalente no reforzada.

25.-

30.-



El proceso objeto de esta Patente se basa en



la adición a los ingredientes propios de la espuma y antes de su reacción, cantidades de relativamente grandes de carga mineral inerte que posee ciertas características, particularmente un relativo gran tamaño de partícula y una densidad alta.

5.-

Empleando partículas de esta naturaleza es posible aumentar el peso o densidad de la espuma final a obtener hasta el punto que se estime conveniente sin interferir apreciablemente con la reacción propia de formación de espuma ya que las partículas que vamos a emplear tienen mucha menos área superficial por unidad de peso que las finas partículas minerales usadas hasta el momento, disminuyendo, por lo tanto, su actividad química.

10.-

15.-

Preferentemente la cantidad de refuerzo o carga a añadir será la suficiente para incrementar de 2 a 2,5 veces el peso por unidad de volumen de la espuma original no reforzada, Por ejemplo, se han obtenido excelentes resultados si el peso de la espuma reforzada es doble de la obtenida sin carga, es decir, incorporando una cantidad de carga aproximadamente igual al peso original de los reactivos que van a formar la espuma de poliuretano.

20.-

25.-

De acuerdo con la invención se ha encontrado que la arena de playa, la arena de zirconio, cuarzo molido pueden emplearse con ventajas como cargas. Entre estos materiales se prefiere la arena de zirconio ya que su densidad es de 4,5 mientras que la arena de playa y el cuarzo molido tienen una densidad tan solo de 2,5.

30.-



403016

-5-

Sin embargo la arena de playa del tamaño de

partícula entre 50 y 800 micras, y que puede encontrar se fácilmente, es altamente utilizable y puede ser añadida a los reactivos formadores de la espuma en cantidades suficientes para producir un producto con las características de peso que posee una espuma de latex - sin cambios apreciables en otras propiedades características de la espuma de poliuretano.

5.-

10.-

De los tipos de cargas expuestas anteriormente la arena de zirconio posee un tamaño de partícula de aproximadamente 150 micras de diámetro mientras - que la arena de playa ordinaria posee un tamaño de - 400 micras de diámetro. Tamaños de partícula todavía

15.-

mayores pueden ser utilizados de acuerdo con este proceso pero si el tamaño es demasiado grande, por ejemplo, por encima de 800 micras, la superficie del plástico celular puede presentar un tacto áspero y por tanto será menos apropiada para su empleo normal.

20.-

Típicos ejemplos de minerales útiles dentro del objetivo del presente procedimiento pero sin limitarnos a ellos son:

25.-

<u>Mineral</u>	<u>densidad gr/c.c.</u>
SiO ₂	2,5
ZrO ₂	5,5
ZrSiO ₄	4,5
BaSO ₄	4,5
ZnO	5,5

30.-

La arena de zirconio (ZrSiO₄) es el tipo más interesante de entre los anteriormente expuestos ya que sus partículas son relativamente uniformes en su tamaño y de tipo más o menos esférico poseyendo -

una superficie relativamente suave y redondeada.

La arena de playa es también muy efectiva si bien posee un tamaño de partícula medio relativamente más grande.

5.- Ambos de estos materiales son de fácil adquisición. El óxido de zirconio y el de zinc son menos apropiados a causa de su alto precio.

También pueden ser empleados, como adición a lo anteriormente expuesto una extensa variedad de silicatos.

10.-

Las espumas de poliuretano en las cuales puede incorporarse las cargas mencionadas son aquellas -- que se obtienen por espumación del producto que resulta de la reacción de un poliisocianato y un compuesto polihidroxílico de larga cadena substancialmente lineal en la presencia de un catalizador. El polirol empleado es del tipo que normalmente y en ausencia de cargas -- reacciona con el poliisocianato para producir esencialmente un producto de reacción lineal el cual en presencia de agua y ciertos aditivos y catalizadores es capaz

15.-

de ser espumado y dar un producto de poliuretano de poro más o menos abierto y de relativa baja densidad. Como tipo preferido de polioles citamos los que se denominan comunmente polieteres y que son el producto de reacción de alquilen diaminas como la etilen diamina o compuestos polihidroxílicos tal como la glicerina con óxidos de alquileno tal como el óxido de etileno, óxido de propileno, o sus mezclas. Tales polieteres tienen una funcionalidad al menos de 2.

20.-

25.-

Otro tipo de compuesto polihidroxílicos que

30.-



20

20



pueden ser así mismo utilizados son los poliésteres saturados que poseen grupos hidroxilo terminales y bajos índices de ácidos. Tales poliésteres se obtienen a partir de un ácido dibásico tal como el ácido adípico y un dialcohol como el etilen glicol o propilen glicol o mezclas.

5.-

Existen aún otros tipos de polioles fosforados, halógenados, azufrados, con grupos acrílicos, de estireno, etc. que pueden ser empleados en lugar de los expuestos anteriormente y que son normalmente capaces de producir una espuma de poliuretano de celula más o menos abierta con un poliisocianato.

10.-

Como poliisocianatos pueden emplearse una gran variedad de productos. Son preferibles sin embargo los isocianatos aromáticos ya que son más reactivos y menos tóxicos que los alifáticos. Son típicos el 2,4 toluen diisocianato y el 2,6 toluen diisocianato y sus mezclas. Sin embargo pueden también utilizarse otros poliisocianatos como el metilen bis (4-fenil-isocianato), el naftalen 1,5 diisocianato, 3,3-dimetoxi, 4,4 bifenilen-diisocianato, isocianatos crudos, los que contienen grupos isocianatos, etc.. El isocianato es empleado normalmente en exceso sobre el requerido para reaccionar estequimétricamente con los grupos funcionales existentes, correspondientes a los productos que entran a formar parte de la mezcla a reaccionar, ej. poliol, agua, etc.

15.-

20.-

25.-

30.-

En la mezcla a reaccionar que formará la espuma se incorporan o pueden incorporarse además de las cargas, plastificantes, materias colorantes, emulsifi-

403016



-8-

cantes estabilizantes, tensoactivos, aditivos retardadores de la llama, agentes espumantes inertes tales como el monofluortriclorometano, agentes espumantes --

- 5.- reactivos como el agua, catalizadores para la reacción entre el agua y el diisocianato que normalmente son aminas terciarias como por ejemplo la trietilen diamina y catalizadores para la reacción entre el poliol y el diisocianato que normalmente son compuestos organometálicos como el octoato estannoso.
- 10.-

Para la preparación de este tipo de espumas puede seguirse el método de una sola etapa o el prepólímero.

15.-

Se han realizado una serie de ensayos comparativos para determinar las propiedades físicas de ciertas composiciones de espuma de poliuretano conteniendo diferentes tipos y cantidades de cargas de acuerdo con la presente invención. Las formulaciones expuestas en --

20.-

el cuadro I y los resultados físicos obtenidos que se exponen en el cuadro II son ejemplos del tipo de mejo-

25.-

ra que pueden obtenerse al fabricar espumas de poliuretano según esta invención.

.../

30.-

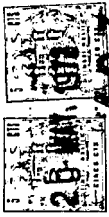
403016

C U A D R O I
FORMULACIONES

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Triol (peso molecular 3.000)	75,0	75,0	75,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Diol (peso molecular 2.000)	25,0	25,0	25,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Tricloromonofluorometano	13,0	13,0	13,0	20,0	20,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Toluen diisocianato 80/20	54,0	54,0	54,0	48,0	48,0	34,0	34,0	34,0	34,0
Silicona	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Octoato de estaño	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
Trietilen diamina	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
Agua	4,5	4,5	4,5	4,0	4,0	2,5	2,5	2,5	2,5
Carga	0	87,0	174,0	0	174,0	100,0	100,0	100,0	0
Tipo carga	--	SiO ₄ Zr	SiO ₄ Zr	--	SiO ₄ Zr	SiO ₄ Ba	SiO ₂	Cuarzo	--

C U A D R O II
PROPIEDADES FISICAS

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Densidad lbs/ft ³ .	1,6	2,7	3,6	1,5	3,5	4,0	3,9	4,1	2,0
Resistencia a la Tracción p.s.i.	16,2	16,0	15,1	14,2	12,9	20,3	32,1	21,8	22,0
Alargamiento %	210	200	170	330	300	410	370	320	430
Resistencia al desgarre lbs/in.	2,1	2,1	1,8	2,8	2,6	3,8	3,4	3,0	4,0
Deformación 90 %	8,2	7,5	10,3	13,2	14,1	12,2	9,0	13,8	12,0
Dureza penetración 25 % lbs.	21,0	23,2	25,7	17,1	18,5	16,4	17,1	18,1	16,0
Dureza penetración 65 % lbs.	51,5	64,1	77,0	41,2	56,5	52,0	51,0	55,0	40,0
Factor SAC (65/25)	2,45	2,72	3,0	2,41	3,05	3,17	2,98	3,04	2,50
Fatiga % en dureza penetración	24	29	25	28	27	23	22	20	22



403016

403016

C U A D R O I

FORMULACIONES

	A	B	C	D	E
Triol (peso molecular 3.000)	75,0	75,0	75,0	50,0	50,0
Diol (peso molecular 2.000)	25,0	25,0	25,0	50,0	50,0
Tricloromonofluormetano	13,0	13,0	13,0	20,0	20,0
Toluen diisocianato 80/20	54,0	54,0	54,0	48,0	48,0
Silicona	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Octoato de estaño	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24
Trietilen diamina	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24
Agua	4,5	4,5	4,5	4,0	4,0
Carga	0	87,0	174,0	0	174,0
Tipo carga	--	SiO ₄ Zr	SiO ₄ Zr	--	SiO ₄

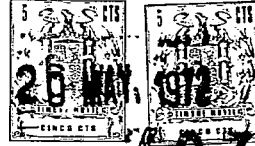
C U A D R O II

PROPIEDADES FISICAS

	A	B	C	D	E
Densidad lbs/ft ³ .	1,6	2,7	3,6	1,5	
Resistencia a la Tracción p.s.i.	16,2	16,0	15,1	14,2	1
Alargamiento %	210	200	170	330	30
Resistencia al desgarre lbs/in.	2,1	2,1	1,8	2,8	
Deformación 90 %	8,2	7,5	10,3	13,2	1
Dureza penetración 25 % lbs.	21,0	23,2	25,7	17,1	1
Dureza penetración 65 % lbs.	51,5	64,1	77,0	41,2	5
Factor SAC (65/25)	2,45	2,72	3,0	2,41	
Fatiga % en dureza penetracion	24	29	25	28	2

C U A D R O I

FORMULACIONES



403016

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
3.000)	75,0	75,0	75,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
2.000)	25,0	25,0	25,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
no	13,0	13,0	13,0	20,0	20,0	15,0	15,0	15,0	15,0
0/20	54,0	54,0	54,0	48,0	48,0	34,0	34,0	34,0	34,0
	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
	4,5	4,5	4,5	4,0	4,0	2,5	2,5	2,5	2,5
	0	87,0	174,0	0	174,0	100,0	100,0	100,0	0
	--	SiO ₄ Zr	SiO ₄ Zr	--	SiO ₄ Zr	SiO ₄ Ba	SiO ₂	Cuarzo	--

C U A D R O II

PROPIEDADES FISICAS

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	1,6	2,7	3,6	1,5	3,5	4,0	3,9	4,1	2,0
ción p.s.i.	16,2	16,0	15,1	14,2	12,9	20,3	32,1	21,8	22,0
	210	200	170	330	300	410	370	320	430
re lbs/in.	2,1	2,1	1,8	2,8	2,6	3,8	3,4	3,0	4,0
	8,2	7,5	10,3	13,2	14,1	12,2	9,0	13,8	12,0
% lbs.	21,0	23,2	25,7	17,1	18,5	16,4	17,1	18,1	16,0
% lbs.	51,5	64,1	77,0	41,2	56,5	52,0	51,0	55,0	40,0
	2,45	2,72	3,0	2,41	3,05	3,17	2,98	3,04	2,50
netracion	24	29	25	28	27	23	22	20	22



403016

-10-

El triol empleado en los ejemplos es un trihidroxi poliglicol el cual es el resultado de la reacción del óxido de propileno y la glicerina y que contiene tres hidrógenos activos.

5.- El diol empleado es un dihidroxi poliglicol fabricado en forma similar al triol y resulta ser el producto de la reacción del óxido de etileno y el etilenglicol; el producto contiene 2 hidrógenos activos.

10.- El tricloro monofluor metano empleado es un material esencialmente inerte empleado como agente de espumado auxiliar.

15.- El toluen diisocianato empleado consiste en una mezcla de 80% 2,4 y 20% 2,6 toluen diisocianato. Reacciona fundamentalmente con el poliol y con el agua promoviendo el crecimiento del polimero, la producción de CO₂ y el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

La sílicona empleada fue un copolímero de polioxi-alquilen alquil sílicona y se utiliza como agente tensoactivo y estabilizante.

20.- El octoato de estaño y la trietilen diamina se emplean como catalizadores.

25.- La arena de zirconio empleada es un silicato de zirconio que posee un tamaño de partícula de 130 a 150 micras. El sulfato de bario ensayado tiene un tamaño de partícula de 80-100 micras, el cuarzo molido de 50-60 micras y la arena de playa de 200-220. micras.

El material utilizado como carga reforzante fue promezclado con los polioles.

30.- En resultados expuestos en el cuadro II expresan la posibilidad de obtener espumas de poliuretano

20



403016

5.-

que contienen una carga mineral inerte que posee una resistencia a la tracción alargamiento y resistencia al desgarre substancialmente iguales a los obtenidos mediante formulaciones sin carga. El peso y tacto de los productos así obtenidos se asemejan substancialmente a los de la espuma de latex manteniendo las características de tracción, alargamiento y desgarre -- propias de las espumas de poliuretano convencionales de más baja densidad.

10.-

La aplicación de esta técnica puede realizarse naturalmente en los procesos de espumación en bloque y por moldeo sobradamente conocidos.

15.-

Obviamente esta técnica puede aplicarse a la fabricación de cualquier plástico celular, flexible, semirígido o rígido ya que la inclusión de cargas origina en general problemas de interferencia a las reacciones que se producen durante la fabricación y también debilitamiento de los productos fabricados. La inclusión de cargas como las descritas en esta patente aportarán las mejoras que hemos visto y otras -- fácilmente deducibles derivadas de la menor área exterior que presentan.

20.-

NOTA

25.-

Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

REIVINDICACIONES

30.-

MLC

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de un plástico celular, caracterizado por el hecho de que el material polimérico celular lleva uniformemente dis

403016

-12-

20



tribuida en su interior, una carga mineral inerte, cuyo material polimérico celular se obtiene por mezclado - de polioles con isocianatos, a cuya mezcla resultante se incorporan aditivos para ser sometida a una reacción de polimeración y finalmente a un proceso de espumación

5.-

2ª.- Un procedimiento para la fabricación de un plástico celular, según reivindicación 1ª cuya carga mineral se caracteriza por poseer una densidad al menos de 2 gramos por centímetro cúbico y un tamaño de partícula comprendido entre 50 y 800 micras y por estar constituida por un producto inorgánico, substancialmente inerte, desde el punto de vista químico con las materias primas que intervengan, así como con los productos que de su reacción puedan derivarse en el proceso de formación particular de cada material polimérico celular.

10.-

15.-

3ª.- Un procedimiento para la fabricación de un plástico celular, de acuerdo con la 1ª y 2ª reivindicación caracterizado por el hecho de que como carga mineral inerte que se incorpora en el material polimérico se prepara, facultativamente una mezcla a base de dos o más productos inorgánicos inertes.

20.-

25.-

4ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN PLASTICO CELULAR.

Todo ello conforme se describe y reivindica

30.-

mte

..../

20



403016

-13-

en la presente memoria que consta de TRECE hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 de mayo de 1972

E. GONZALEZ VACAS
P. P.

ME