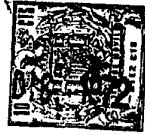


F. C. 4-II-75

PATENTE DE INVENCION

SC. 3989.



Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES DE  
ESPUMAS DE POLIURETANO CON PIEL INTEGRADA.

*Solicitante:* RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en  
22 Avenue Montaigne, París 8ème, Francia.

La presente invención se refiere a materiales espumados de poliuretano con piel integrada, caracterizados por un revestimiento de resinas siliconas modificadas con compuestos orgánicos, así como a un procedimiento para la preparación de estos materiales.

5.



- Es bien conocido utilizar moldes de elastómero silicona para la fabricación de espumas de poliuretano, tales moldes están descritos por ejemplo en la patente francesa 1 418 114, en la patente americana 3 133 978 y en la patente alemana 1 504 273. Tienen la ventaja de reproducir con una gran fidelidad el modelo al mismo tiempo que permiten sacar las piezas moldeadas sin dificultad merced a la propiedad antianherente de la propia silicona. En el momento actual esta técnica de moldeo está generalizada y el empleo de espumas de poliuretano, en particular con piel integrada, no cesa de extenderse en el campo del mobiliario, de la lencería, de los asientos, como enseñan las patentes francesas 1 435 257, 1 573 331, 1 584 675, las patentes americanas 3 523 918, 3 539 144 y la solicitud holandesa 70 16 484, estas espumas con piel integrada pueden fabricarse bien por medio de composiciones espumantes especiales bien por medio de moldes que tengan paredes internas recubiertas de productos con propiedades antiespumantes o productos orgánicos filmógenos transformables en una piel que se adhiera a los materiales moldeados.
- En la mayor parte de las aplicaciones es deseable fabricar objetos en espumas con piel integrada que presenten colores variados; a este efecto se puede aplicar sobre los objetos, tras su moldeo, un enlucido a base de un barniz o de una pintura orgánica, igualmente se puede depositar sobre las paredes de los moldes un enlucido polimerizable que se fije a continuación, durante el moldeo, sobre la superficie de los objetos moldeados. Esta última técnica está descrita más precisamente en las patentes francesas 1 492 253, 1 581 773 y en las solicitudes francesas 2 040 714 y 2 043 388.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. Sin embargo estos revestimientos no son todavía satisfactorios y se deterioran demasiado rapidamente debido a que sus características físicas son demasiado débiles para seguir las deformaciones a las cuales son sometidos los objetos en espuma así como para resistir a la acción adhesiva de los agentes atmosféricos.

10. La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes y se refiere a un procedimiento de revestimiento de superficies de materiales en espumas de poliuretano con piel integrada que consiste en depositar sobre las paredes internas de moldes en elastómeros silicona una o varias capas de soluciones orgánicas de polímeros filmógenos, dejar evaporar el o los diluyentes que contengan con el fin de formar filmes preendurecidos, introducir en los moldes 15. las mezclas que conducen a espumas de poliuretano con piel integrada y retirar tras espumado los materiales moldeados cuya superficie porta un revestimiento adherente y homogéneo procedente de la transferencia integral y de la polimerización completa de los filmes preendurecidos, caracterizándose 20. este procedimiento porque los polímeros filmógenos son resinas siliconas modificadas por compuestos orgánicos.

25. Las resinas siliconas utilizables según el procedimiento de la invención son polímeros clásicos comercializados por los fabricantes de siliconas, pueden estar constituidas por motivos, en proporciones variables, elegidos entre los de fórmula  $RSiO_{1,5}$ ,  $(R)_2SiO$ ,  $(R)_3SiO_{0,5}$ ,  $SiO_2$ ; la relación R/Si se sitúa sin embargo entre 1 y 1,8 y el símbolo R representa preferentemente un grupo alquilo inferior tal como metilo, etilo, propilo o un grupo arilo tal como fenilo, toliilo; estas resinas pueden contener igualmente 0,5 a 25 % en peso de grupos 30.



alcoxilos inferiores tales como metoxilos, etoxilos, propoxilos, isopropoxilos, butoxilos o grupos hidroxilos directamente enlazados a los átomos de silicio y que pueden reaccionar ulteriormente con radicales funcionales orgánicos.

5. En cuanto a los compuestos orgánicos, que sirven para modificar las resinas organosilícicas, son productos corrientes utilizados en escala industrial, así se pueden citar los polioles, los ácidos grasos, los poliácidos y sus anhídridos o sus ésteres, los poliéteres, los poliésteres, las resinas epóxidas modificadas o no por ácidos grasos, las resinas fenólicas, acrílicas, melamina-formaldehidos, las poliamidas, las poliimidias, el poliacetato de vinilo, la celulosa, las poliaminas.

10. La relación de las cantidades de resinas organosilícicas y de compuestos orgánicos a hacer reaccionar puede variar entre intervalos amplios teniendo en cuenta el número de grupos reactivos en presencia y las miscibilidades recíprocas de los constituyentes. Las precisiones correspondientes figuran por ejemplo en las patentes francesas 1 040 116, 1 076 919, 1 080 999, 1 089 862 y las patentes americanas 3 055 858 y 3 170 962. Ventajosamente la reacción puede tener lugar en el seno de uno o varios diluyentes orgánicos como el tolueno, el xileno, el clorobenceno, el ciclohexano, los alcanos de punto de ebullición inferior a 200°C, el acetato de etilo, el acetato de butilo, eventualmente este o estos diluyentes pueden añadirse una vez terminada la reacción con el fin de obtener soluciones fáciles de aplicar sobre los moldes de elastómero silicona. Estos moldes se fabrican fácilmente a partir de composiciones organopolisiloxánicas endurecibles en elastómero a temperatura ambiente o a tem
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



peratura elevada teniendo una buena resistencia al calor y al envejecimiento, son hidrófobos y antiadherentes.

5. Se pueden incorporar a las soluciones de resinas siliconas, adicionadas de compuestos orgánicos, los pigmentos clásicos correspondientes a los colores deseados, plastificantes y aglutinantes como los ésteres poliacrílicos, ignifugantes como derivados orgánicos clorados o bromados y secantes para acelerar el endurecimiento tales como sales metálicas de ácidos carboxílicos.
10. La aplicación sobre las paredes de los moldes puede efectuarse con pincel o con pistola en una o varias capas. Sin embargo es preferible tras secado de la capa o de las capas depositadas no sobrepasar un espesor total de 60 micras, debiendo ser suficientes la temperatura y el tiempo de secado para eliminar el disolvente y prepolimerizar las resinas mixtas sin endurecer completamente el filme formado. En general algunos minutos a 100°C convienen.
15. A continuación se cuele en los moldes de elastómero silicona, cuyas paredes están ahora enlucidas con un filme preendurecido de resinas mixtas, composiciones transformables en espumas de poliuretano con piel integrada. Estas últimas contienen en cantidades preponderantes poliésteres o poliéteres que portan grupos hidroxilos, poliisocianatos, agentes poróforos, agentes de copulación y catalizadores.
20. Pueden conducir, según la estructura de los constituyentes, a espumas flexibles, semi-rígidas o rígidas.
25. A continuación se cierran los moldes y se dejan desarrollar las espumas. La reacción es exotérmica y la temperatura interna puede sobrepasar rápidamente los 100°C. Al
30. cabo de algunos minutos solamente se abren los moldes y se



- retiran los objetos enlucidos de un filme homogéneo polimerizado que forma cuerpo con las espumas y que procede de la transferencia integral del filme preendurecido primitivamente depositado sobre las paredes de los moldes. Estas paredes
5. no portan tras el desmoldeo ninguna traza de depósito, son lisas y están exentas de corrosión. Pueden efectuarse varios centenares de desmoldeos sucesivos, por ejemplo por medio de máquinas especiales, sin que se compruebe una disminución de la calidad de los revestimientos efectuados y una deterioración de las paredes de los moldes.
- 10.

- El procedimiento de la invención permite por tanto no solamente impregnar materiales en espuma de poliuretano con piel integrada, de un revestimiento flexible, permanente, resistente a los agentes atmosféricos sino igualmente proteger
15. los moldes en elastómero silicona de la acción agresiva de los diversos constituyentes de las composiciones para espumas, por ejemplo de los poliisocianatos.

- Los materiales según la invención de espumas de poliuretano con piel integrada y previstos de un revestimiento en resinas siliconas modificadas por compuestos orgánicos
20. convienen para numerosos usos, en particular para guarniciones elásticas destinadas generalmente al amortiguamiento de los choques de diversa naturaleza, tales como el guarnecido antichoque de frascos y de piezas frágiles, la fabricación de
25. burletes de protección, de para-choques, de empuñaduras de puertas de coches, de antepechos de asientos, de elementos de tableros de borde para vehículos.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLO 1, dado a título comparativo:

30. En un molde en elastómero silicona obtenido por

409200

- 7 -



- polimerización de una mezcla de: (las partes son en peso)
- 100 partes de una goma dimetilpolisiloxánica dihidroxilada de viscosidad 12.000 cPo a 25°C
  - 30 partes de una sílice de diatomeas
5. - 3 partes de ortosilicato de n-propilo
- 0,3 partes de dilaurato de dibutilestano,
- molde cuya cavidad tiene la forma de un paralelepipedo rectangular de dimensiones 9 x 7 x 6 cm, se vierte una composición reactiva preparada por mezcla íntima de 30 partes de
10. difenilmetanodisocianato con una composición constituida por:
- 100 partes de un poliéter poliol de peso molecular 5.000 aproximadamente, de índice de hidroxilo 35
  - 20 partes de dicloro-3,3' diamino-4,4' difenilmetano
15. - 0,9 partes de una solución al 33 % de trietilendiamina en dipropilenglicol
- 0,5 partes de N-dimetiletanolamina
  - 15 partes de triclorofluorometano.

- Una vez efectuada la colada se obtura el molde; la
20. espuma se desarrolla allí, la temperatura interna alcanza rápidamente 100°C. Tras 5 minutos el molde se abre y el objeto moldeado en espuma flexible puede desmoldearse. La operación se detiene tras 23 desmoldeados sucesivos, las paredes del molde demasiado corroídas no dan ya una reproducción fiel
25. del modelo.

#### EJEMPLO 2

- Las paredes internas de un molde, idéntico al del ejemplo 1, se enluen previamente por pistoleado con una composición de viscosidad 25 segundos a la copa Ford nº 4, catalizada con 0,1 % en peso de una mezcla que comprende los ele
- 30.



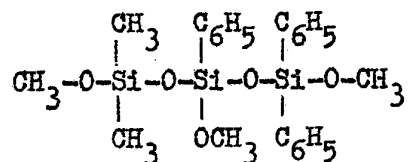
mentos siguientes:

- 25 % de etil-2 hexanoato de cobalto
  - 15 % de etil-2 hexanoato de manganeso
  - 42 % de etil-2 hexanoato de calcio
5. - 18 % de xileno.

La composición (siendo las partes en peso) está constituida por:

- 60 partes de una solución xilénica al 50 % de una resina mixta silicona-alquilo
10. - 5 partes de una solución xilénica al 40 % de un éster poli-metacrílico, de índice de ácido 7,5, de viscosidad 1.400 cPo a 25°C
- 4 partes de un bifenilo clorado que responde a la fórmula
- $$C_{12}H_5Cl_5$$
15. - 5,1 partes de un polvo de amianto
- 1,6 partes de óxido de titanio
  - 5 partes de azul cianina
  - 3,1 partes de verde óxido de cromo
  - 0,9 partes de negro de humo
20. - 15,3 partes de acetato de etilo.

La resina mixta silicona-alquido se prepara, en un primer estadio, por calentamiento a 200°C de 133 partes de un trisiloxano de fórmula:



25. con 130 partes de ácido graso de lino de peso molecular 280, de índice de ácido 201, eliminándose el metanol a medida que se forma; a continuación se añaden 85 partes de glicerina, se elimina aun metanol merced al calentamiento mantenido a



- 200°C y se introducen finalmente 150 partes de anhídrido ftálico. Se termina la condensación por calentamiento de la masa reaccional hacia 190°C con el fin de eliminar, por destilación, el agua engendrada, se deja refrigerar el conjunto
5. y se añade xileno para tener una solución al 50 % de materias secas, de viscosidad 500 cPo a 25°C aproximadamente.
- Se deposita de este modo un enlucido cuyo espesor es de 25 micras aproximadamente tras secado a 100°C durante 5 minutos por radiación infrarroja; se cuela a continuación
10. la mezcla espumante ya descrita en el ejemplo 1. Al cabo de 5 minutos se desmoldea el objeto formado en espuma flexible que está revestido con un enlucido homogéneo, coloreado. El objeto es manipulable inmediatamente y ningún residuo coloreado es visible sobre las paredes del molde. La operación
15. de transferencia es completa. Se la repita 150 veces sin comprobar trazas de corrosión sobre las paredes del molde ni disminución de la calidad de los revestimientos coloreados sobre los objetos moldeados.
- EJEMPLO 3
20. Se repite el ensayo del ejemplo 2 con otra fórmula de espuma preparada por mezcla íntima de 100 partes de difenilmetanodisocianato con una composición que comprende:
- 100 partes de una premezcla constituida por
25. a) 98 partes de un poliéter poliol de índice de hidroxilo 420 obtenido por reacción de óxido de propileno sobre una mezcla de glucosido y de glicerina
- b) 0,8 partes de N-dimetiletanolamina
- c) 0,2 partes de octoato estannoso
- d) 1 parte de un aceite silicona descrito en el
30. ejemplo 1 de la patente francesa 1 175 305



- 10 partes de triclorofluorometano.

Se obtiene entonces una espuma de poliuretano rígida recubierta con una capa coloreada perfectamente polimerizada. No es visible ninguna traza de colorante sobre las paredes del molde. De este modo son fabricados fácilmente 150 objetos.

5.

#### EJEMPLO 4

Se aplica sobre las paredes del molde en elastómero silicona del ejemplo 1, por pulverización, la composición del ejemplo 2 excepto que las 60 partes de la solución xilénica al 50 % de la resina mixta silicona-alquido son reemplazadas por 50 partes de una solución toluénica al 60 % de una resina mixta silicona-epóxido de viscosidad 500 cPo a 25°C aproximadamente.

10.

15.

Esta resina se prepara por calentamiento al reflujo, en medio toluénico para favorecer la eliminación del agua engendrada, de 23,7 partes de una resina organosilícica formada por motivos  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$ , tomados en la relación 25/75, que tiene 3,5 % aproximadamente de grupos hidroxilos con 36,3 partes de una resina epóxido modificada por un ácido graso de lino.

20.

Para preparar la resina epóxido modificada se hacen reaccionar, igualmente en medio toluénico y al reflujo de la mezcla, 136 partes de una resina epóxido clásica, de peso molecular medio 907, de punto de fusión 71°C, [obtenido a partir de epiclorhidrina y de bis(parahidroxifenil)dimetilmetano] con 105 partes de un ácido grado de lino de peso molecular 276, de índice de ácido 208; el agua de condensación se elimina a partir de su formación.

25.

30.

Tras secado de la capa depositada se efectúan 150



409200

desmoldeos sucesivos sin dificultades con las 2 fórmulas de espumas que figuran en el ejemplo 1 y en el ejemplo 3 y los revestimientos depositados sobre los objetos moldeados convienen plenamente.

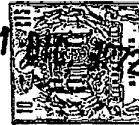
5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Francia con el nº 71 43119 de 1 de diciembre de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES DE ESPUMAS DE POLIURETANO CON PIEL INTEGRADA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de materiales de espumas de poliuretano con piel integrada, caracterizado porque comprende depositar sobre las paredes internas de los moldes de elastómero silicona, una o varias capas de soluciones orgánicas de polímeros filmógenos a base de resinas siliconas modificadas por compuestos orgánicos, dejar evaporar el o los diluyentes que contienen con el fin de formar filmes preendurecidos, introducir en los moldes mezclas clásicas que conducen a espumas de poliuretano con piel integrada y retirar tras espumado los materiales moldeados cuya superficie porta un revestimiento adherente y homogéneo procedente de la transferencia integral y de la polimerización

30.



completa de los filmes preendurecidos.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina silicona comprende 0,66 grupos metilo y 1 grupo fenilo por cada átomo de silicio, estando modificada por reacción con una mezcla constituida por ácido graso de lino, de anhídrido ftálico y de glicerina.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina silicona comprende 0,5 grupos metilo y 0,75 grupos fenilo por átomo de silicio, estando modificada por reacción con una resina epóxido, modificada a su vez por condensación con un ácido graso de lino y preparada a partir de epiclohidrina y de bis(parahidroxifenil)dimetilmetano.

15. 4.- Procedimiento para la obtención de materiales de espumas de poliuretano con piel integrada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 DIC. 1972

20. RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDRY  
p. p. Firmados L. Gesta Fernández