



41207

P.- 54.316

GT-689-F

F.C. - 16-12-75

Inv. No. C.086

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

establecida en One General Street, Akron, Ohio 44309,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA ESTRUCTURA DE ES
PUMA DE POLIURETANO NO RIGIDA RETARDANTE DE LA
COMBUSTION"

(Clase Internacional C08g)

**POOR
QUALITY**

416693



Esta invención se refiere al empleo de una can
tidad muy pequeña de negro de humo finamente dividido
en una formulación de espuma de poliuretano con piel en
teriza para mejorar las propiedades de retardo de la
5 combustión de la espuma resultante. Estas estructuras
de espumas flexibles y semi-flexibles tienen además bue
nas propiedades de resistencia a la tracción, de resistenu
cial al desgarramiento, de capacidad para soportar car-
gas y de alargamiento. Los recubrimientos o acabados su
10 perificiales aplicados a la superficie de la piel enteriu
za de la espuma no se alteran de color cuando se expo-
nen a la luz ultravioleta.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

15 Las estructuras de espuma de poliuretano con
una piel enteriza pueden ser obtenidas sin necesidad
de aplicar una composición formadora de piel al molde
de configuración antes de colar la composición formado-
ra de espuma (véase patente U.S.A. 3.099.516). Esto se
20 ha conseguido ajustando la temperatura de la superficie
de moldeo respecto a la de la mezcla formadora de espu-
ma. En una modificación adicional, se añade a la mezcla
formadora de espuma una diamina aromática que tiene gru
pos con hidrógenos activos más otros grupos que moderan
25 la reacción de la diamina con los otros constituyentes

416693



de la mezcla formadora de espuma, especialmente grupos metoxi y halógeno, por ejemplo la metilen-bis-ortocloroanilina (véase Patente Francesa 1.448.751). En dichas operaciones, el espesor y otras características de la piel enteriza de la estructura de espuma resultante han de ser controladas hasta cierto grado por la temperatura del molde en el momento de la colada del material en configuración en el molde de forma que la piel enteriza puede variar desde un recubrimiento muy delgado de poca tenacidad hasta una piel relativamente gruesa separada del cuerpo central de espuma ligera por una zona intermedia de espuma densa.

El método de producir estructuras de espuma de poliuretano con piel enteriza empleando diaminas aromáticas implica ciertos inconvenientes. Por un lado, la presencia de las diaminas aromáticas en la espuma provoca alteraciones de color de cualesquiera capas superiores de recubrimiento o acabados y un amarilleamiento más rápido de la estructura de la espuma al ser expuesta a la luz ultravioleta. En segundo lugar, como la densidad de la espuma se reduce por la adición de cantidades mayores de neumatógenos orgánicos, la piel enteriza de la estructura de espuma tiende a desarrollar poros o picaduras que perjudican al aspecto de la estructura y que hacen difícil la aplicación de recubri-

416693



mientos superiores o acabados decorativos.

Independientemente del método de producción de una piel superficial en una pieza moldeada de espuma, generalmente son necesarios acabados o recubrimientos superiores que cubren la piel para conseguir su aceptación por el usuario final. Por ejemplo, tales acabados o recubrimientos proporcionan el color ajustado para el guarnecido de interiores, dan un brillo adecuado, una duración y resistencia al rozamiento y otras características necesarias para el empleo final. Evidentemente, es muy perjudicial que la pieza de espuma moldeada provoque la alteración del color de dichos acabados o recubrimientos superficiales cuando el producto final se expone a la luz ultravioleta, en especial cuando hay que mantener un ajuste de color entre piezas separadas para el interior de un vehículo, puesto que entonces tal alteración de color se hace inmediatamente perceptible.

Es también conocido en las técnicas para la producción de estructuras de poliuretano el empleo de polímeros injertados de un monómero etilénico sobre una cadena principal de polioliol como material con hidrógenos activos empleado en la reacción de formación del poliuretano para dar lugar al polímero final (véase Patente U.S.A. 3.383.351). Como ejemplo, dicho desarrollo

416693



5 anterior propone emplear, como componente de poliol de una composición formadora de poliuretano, un polímero injertado preparado por la polimerización de un material no saturado, por ejemplo estireno o un éster acrílico, sobre un polipropilén-éter-diol terminado con radicales hidroxilo. Sin embargo, tal formulación de poliuretano cuando se emplea para producir estructuras de espuma da productos que tienen mala resistencia al desgarramiento y alargamientos bajos, por ejemplo, una
10 resistencia al desgarramiento entre 0,25 y 0,35 kilogramos-fuerza por centímetro y alargamientos entre 70 y 100 % aproximadamente.

La presente invención está dirigida hacia espumas de poliuretano o de poliuretano-urea que tienen una piel enteriza, que son de celdillas abiertas o de celdillas cerradas, y que son flexibles o semiflexibles, es decir, que no son rígidas. Las espumas con piel enteriza a que se refiere la presente invención se muestran en la Patente U.S.A. No. 3.586.649 cuya
15 descripción se incorpora aquí por referencia a la misma. Dichas espumas, que emplean ciertas diaminas aromáticas y polioles "injertados", se caracterizan porque son no de color alterable. En otras palabras las pinturas y barnices aplicados a sus superficies no se
20 alteran de coloración al ser expuestos a la luz ultra
25

416693



violeta, debido a la emigración de algún producto o sub-producto procedente de la espuma.

OBJETOS

5 Un objeto de esta invención es proporcionar una espuma flexible o semiflexible con piel enteriza que es retardante de la combustión.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto más claramente para los expertos en la técnica mediante la descripción detallada y los ejemplos siguientes.

10

RESUMEN DE LA INVENCION

Según la presente invención se ha descubier
15 to que estructuras de espuma de poliuretano o de poliuretano-urea, flexibles o semiflexibles, con piel enteriza preparadas a partir de ciertas amines aromáticas y polioles injertados pueden hacerse retardantes de la combustión incorporando en la formulación de la espuma,
20 antes del espumado, una cantidad muy pequeña de negro de humo finamente dividido. Estas espumas aún exhiben sus buenas propiedades de resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento, capacidad para soportar cargas y alargamiento, y los recubrimientos aplicados
25 a la superficie de la piel enteriza de estas espumas

4106931



no se alteran de color al ser expuestos a la luz ultra violeta. El negro de humo no parece afectar de una forma o de otra a la alteración de color de los recubrimiento superficiales. Aunque las espumas tal como son
5 producidas tienen un aspecto de gris a negro, pueden ser adecuadamente pintadas o recubiertas si se desea que se acomoden a los ambientes en que han de ser usadas.

El negro de humo debe tener una finura o superficie específica de aproximadamente desde 5 hasta
10 165 metros cuadrados por gramo (basada en los diámetros de las partículas determinados por el Microscopio Electrónico); preferiblemente, el negro de humo debe tener una superficie específica de aproximadamente 100 a 130
15 metros cuadrados por gramo. Además, el negro de humo debe tener un índice de estructura de aproximadamente desde 30 hasta 160 (Absorción de DBP; cm^3 de ftalato de dibutilo por 100 gramos de negro de humo); preferiblemente el negro de humo debe tener un índice de estructura de desde aproximadamente 85 hasta 115.

20 Ejemplos de negros de humo idoneos son los negros de humo de lámpara, los negros de humo de canal, los negros de humo de horno fabricados con gas, los negros de humo de horno fabricados con aceite, los negros de humo térmicos y sus mezclas. Los negros
25 de humo de lámpara se fabrican generalmente que-

416693



mendo residuos de petroleo o de alquitran de hulla en bandejas abiertas poco profundas. Los negros de humo de canal se fabrican por combustión de gas con una aportación limitada de aire en canales o cilindros dotados de un movimiento de vaivén. Los negros de humo de horno se fabrican por combustión de gas o de aceite con una aportación limitada de aire en hornos refractarios. Los negros de humo térmicos se fabrican por craqueo, o descomposición exotérmica, de aceite o de gas en hornos refractarios previamente calentados que contienen poco o ningún oxígeno. Una descripción más detallada de estos negros de humo se encontrará en la "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, Interscience Publishers, división de John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, Segunda Edición, Volumen 4, 1964, páginas 243 a 282 y su Suplemento, Segunda Edición, 1971, páginas 91 a 108. Véase también "Dictionary of Rubber Technology", Craig, Butterworth and Co., Ltd., Londres, 1969, páginas 28-31, y "Synthetic Rubber", Whitby y otros., John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1954, páginas 384 a 387 y 399 a 404. Las descripciones de estas referencias se incorporan aquí por su referencia a las mismas. De los negros de humo precedentes se prefiere el empleo de negros de humo de canal.

Se emplean desde aproximadamente 0,001 has-

416693



416693

5 ta 2,0 partes en peso de negro de humo por 100 partes
en peso del poliuretano final. Preferiblemente se em
plean desde aproximadamente 0,02 hasta 0,75 partes en
peso de negro de humo por 100 partes en peso del polí
mero de poliuretano final. Cantidades inferiores no
parecen proporcionar un retardo de la combustión ade-
cuado. Por otra parte, cantidades superiores pueden
provocar el aplastamiento de las celdillas durante el
espumado o la formación de oquedades en el reverso de
10 la piel enteriza. En general, dentro de los intervalos
antes mencionados, los negros de humo de mayor tamaño
de partículas (menor superficie específica) pueden ser
empleados en cantidades mayores, mientras que se emplean
cantidades menores de los negros de humo de menor ta-
15 maño de partículas o mayor superficie específica, es-
pecialmente en los intervalos dados como preferentes.

20 El negro de humo puede ser añadido a uno o a
varios de los ingredientes empleados para fabricar la
espuma y se mezcla con él o con ellos. Sin embargo,
se prefiere dispersarlo en una pequeña cantidad del
poliol (diol, triol o tetrol) o hacer primero una dis-
persión del negro de humo en una parte del poliol y
después mezclar la dispersión con el resto del poliol
o de la mezcla de polioles.

25 Antes de que el negro de humo sea empleado

416693



se deberá secarlo o librarlo de agua o de humedad para evitar resultados irregulares o variaciones en el espumado. No obstante, el negro de humo puede contener H_2O si se conoce la cantidad de H_2O y se tiene en
5 cuenta al calcular la cantidad total de ingredientes que proporcionan hidrógenos activos necesaria para un espumado adecuado.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10 La espuma con piel enteriza retardante de la combustión de la presente invención comprende el producto de reacción, en presencia de un agente de expansión orgánico, de

- (A) un poliisocianato,
- 15 (B) un poliol injertado o una mezcla de un poliol injertado y de un poliol distinto del citado poliol injertado,
- (C) por lo menos una aril-amina que tenga al menos dos grupos amino, y
- 20 (D) el negro de humo aquí descrito.

Los poliisocianatos usados son preferiblemente diisocianatos pero pueden también usarse isocianatos tri- o poli-funcionales junto con los diisocianatos. Ejemplos de poliisocianatos que pueden ser
25 usados son: 1,4-butilén-diisocianato, hexametilén-di-

416693



isocianato, m-xililén-diisocianato, p-xililén-diisocianato, 2,4-dimetil-1,3-xililén-diisocianato, m-fenilén-diisocianato, p-fenilén-diisocianato, 1-metil-fenilén-2,4-diisocianato, 3-(a-isocianato etil)-fenil-isocianato, 1-metil-fenilén-2,6-diisocianato, 2,6-dietil-fenilén-1,4-diisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato, difenil-dimetil-metan-4,4'-diisocianato, o naftilén-1,5-diisocianato. También pueden usarse isocianatos con más de dos grupos -NCO espaciados, tales como por ejemplo los polifenilén-poliisocianatos, "PAPi" (polifenil-polimetilen-poliisocianato). Otros poliisocianatos adicionales, útiles en la fabricación de espumas de poliuretano, son conocidos en la especialidad, por ejemplo véanse las patentes U.S.A. Nos. 3.036.996; 3.208.959 y 3.285.879. En la preparación de las espumas se pueden usar mezclas de diferentes isocianatos.

Ejemplos de composiciones adecuadas de polioles injertados o de polioles polímeros y sus métodos de preparación se pueden encontrar en las patentes U.S.A. 3.294.711, 3.304.273 y 3.383.351, cuyas descripciones se incorporan aquí por su referencia a las mismas. Véase también Kuryla y otros., "Journal of Cellular Plastics", Marzo, 1966, páginas 84 a 96. Estas composiciones de polioles injertados pueden

416693



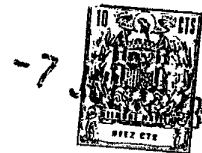
contener cantidades de poliol homopolímero y de homopolímero vinílico o de copolímero vinílico si se empleó más de un monómero vinílico durante la polimerización por injerto.

5 Monómeros de tipo acrílico son usados en la preparación de los mejores polioles polímeros injertados para su empleo en la invención. Un grupo preferente de monómeros son acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo. Otra clase de tipo preferente de monómero vinílico son vinil-lactamas, por ejemplo, 10 1-vinil-2-pirrolidona (véase patente U.S.A. 3.053.801).

Los polioles polímeros injertados son productos obtenidos al polimerizar o copolimerizar monómeros con insaturación olefínica mientras están disueltos en un poliol o están en contacto con un poliol. 15 Ejemplos de tales polioles son un polialcohilén-éter o un poliéster-poliol que contienen una pluralidad de grupos hidroxilo. El producto obtenido por polimerización de los monómeros vinílicos en contacto con, es de 20 cir "in situ" en, el poliol es en parte un injerto del monómero etilénico sobre la cadena principal del poliol. Puede contener algo de homopolímero del compuesto etilénico así como algo de poliol no injertado.

El peso molecular de los polioles depende 25 en gran manera del producto final deseado. El peso mo

416693



lecular óptimo depende del número de grupos que contienen hidrógenos activos, siendo mayor cuando el número de tales grupos aumenta a medida que las longitudes de las cadenas ramificadas entre tales grupos son más cortas para un peso molecular dado. Para las espumas no rígidas de la invención, el peso molecular de los trioles es generalmente superior a 400 y preferiblemente está entre 600 y 7500. Sin embargo, pueden usarse pesos moleculares más altos. Cuando el número de grupos hidroxilo es superior a tres, generalmente se hace un aumento del peso molecular mínimo del polioliol por encima de 500 para proporcionar una separación equivalente de grupos hidroxilo.

Los poliéter-poliholes pueden ser polímeros lineales, tal como polipropilén-éter-glicol o condensados mixtos de óxido de propileno y de óxido de butileno, alil-glicidil-éter y de productos similares que tengan sólo dos grupos hidroxilo, o pueden ser poliholes de cadena ramificada que tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo, tales como por ejemplo los aductos de óxido de propileno o de otros óxidos de alcoholeno monómeros polimerizables o de mezclas de ellos sobre un alcohol polivalente, tal como glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritrita, sorbita, y similares, o con un compuesto tal como etiléndiamina,

416693



o pueden ser aductos de óxidos mixtos o polietileno-
-polipropileno con alcoholes polivalentes con 2 a 6
grupos hidroxilo. También pueden usarse mezclas de
polioles. Estos polioles pueden estar terminados en
5 el extremo de la cadena con óxido de etileno, parcial
o completamente, para proporcionar algunos grupos hi
droxilo primarios.

Aunque los poliéster-polioles son preferidos
para la polimerización de monómeros vinílicos en con-
10 tacto con ellos, algunos de los beneficios de la pre-
sente invención pueden ser obtenidos cuando el poliol
es un poliéster tal como el producto de reacción de
ácido adípico o de ácido sebácico con una cantidad
principal de etilén-glicol, dietilén-glicol, trieti-
15 lén-glicol, propilén-glicol, butilén-glicol y simila
res. También pueden usarse aceites hidroxilados tal
como aceite de ricino o aceite de tall. El poliéster es
preferiblemente saturado pero pueden usarse poliéste-
res ligeramente insaturados tales como los preparados
20 por un procedimiento en el que ácidos saturados, tales
como ácido adípico, ftálico y similares se reemplazan
en una parte secundaria (menos de 25 %) por un ácido
no saturado tal como los ácidos maleico o fumárico.
El componente de glicol puede también ser no satura-
25 do como por ejemplo el monoaliléter de trimetilól-pro

'416693



pano o 2-butén-diol-1,4.

Ejemplos de monómeros no saturados para ser injertados sobre polioles y/o para ser polimerizados en mezcla con los citados polioles, además de los monómeros preferentes antes mencionados, son otros monómeros de tipo acrílico, por ejemplo ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-hexilo, dimetacrilato de glicol y similares, ésteres vinílicos, por ejemplo acetato de vinilo y propionato de vinilo; también pueden usarse estireno, butadieno, alfametil-estireno. Los monómeros a emplear deben estar substancialmente libres de grupos hidroxilo reactivos frente a los grupos -NCO.

El monómero vinílico que se hace reaccionar en mezcla con el polirol tiene preferiblemente menos de 10 átomos de carbono alifáticos y preferiblemente contiene grupos -CN o -CO-. Cuando el porcentaje de monómero respecto al polirol es de aproximadamente 5 %, la mejora de la espuma es substancialmente evidente. Hasta un 50 % del polirol injertado puede consistir en unidades del monómero insaturado polimerizado. El polirol injertado tiene un peso molecular medio de desde aproximadamente 400 hasta 15.000; preferiblemente tie

416693



ne un peso molecular medio de desde aproximadamente 400 hasta 6.500.

5 La cantidad de poliol polímero injertado em
pleada en las formulaciones de poliuretano preparadas
según la invención puede variar, aunque se alcanzan
resultados superiores empleando ciertas proporciones.
En relación con la proporción máxima, el poliol po-
límero injertado puede constituir el único componen-
te con grupos -OH de la formulación de poliuretano.
10 Respecto a la proporción mínima, deberá usarse una can
tidad suficiente para inhibir la alteración de color
por UV de los recubrimientos o acabados de la estruc-
tura de espuma. Se obtienen productos con los mejores
valores de estabilidad frente a UV, resistencia al des
15 garramiento y alargamiento cuando el polímero injerta
do constituye del 30 al 70 por ciento del total de com
ponente -OH de la formulación de poliuretano.

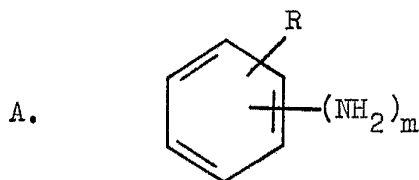
Ventajosamente, las nuevas estructuras de
espuma se prepararán a partir de formulaciones que in
20 cluyan ingredientes que contienen grupos -OH distintos
del poliol polímero injertado requerido. Para este ob-
jeto pueden usarse poliésteres, pero se prefieren po-
liéteres. Los poliésteres no son tan estables hidrolí
ticamente como los poliéteres. Se prefieren polioles
de polioxialcoholeno con cadenas parcialmente (15 %
25 como mínimo) o totalmente terminadas por grupos hidro

416693



5 xilo primarios, por ejemplo, dioles, trioles, tetro-
las, etc., con un peso molecular entre aproximadamen-
te 400 y 7500. Estos polioles se preparan por la po-
limerización de un óxido de alcoholeno tal como óxi-
do de propileno, óxido de butileno, etc. sobre eti-
lén-glicol, propilén-glicol, trimetilol-propano, gli-
cerina, pentaeritrita, sorbita, etc. Pueden ser de
10 cadenas terminadas con óxido de etileno para propor-
cionar grupos hidroxilo primarios. En numerosas pu-
blicaciones, por ejemplo véanse las patentes U.S.A.
Nos. 3.036.996 y 3.285.879, pueden encontrarse ejem-
plos de otros polioles convencionalmente empleados
en la fabricación de espumas de poliuretano. Estos
polioles, en contraste con los polioles polímeros in-
15 jertados requeridos, pueden constituir hasta el 70
por ciento aproximadamente del componente que contie-
ne grupos -OH de las formulaciones productoras de es-
puma.

20 Se emplea al menos una eril-amina y se se-
lecciona del grupo que consiste en



25

12-6-73

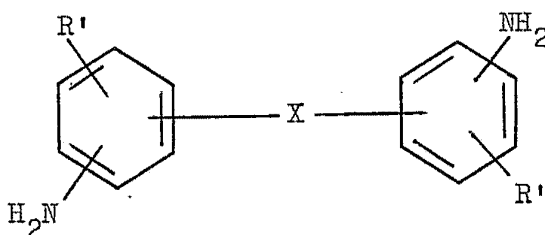
416693



en la que R es un halógeno o un grupo metoxi y m es 2 ó 3,

5

B.



10

en la que X es un alcoholeno C_1 a C_{10} , oxígeno,

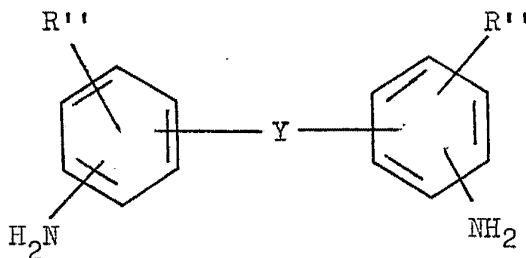
genio, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ o un enlace que une los dos anillos aromáticos y en la que R' es hidrógeno,

15

un halógeno (Br, Cl, F o I) o un grupo metoxi, siendo al menos una R' halógeno o grupo metoxi,

20

C.



25

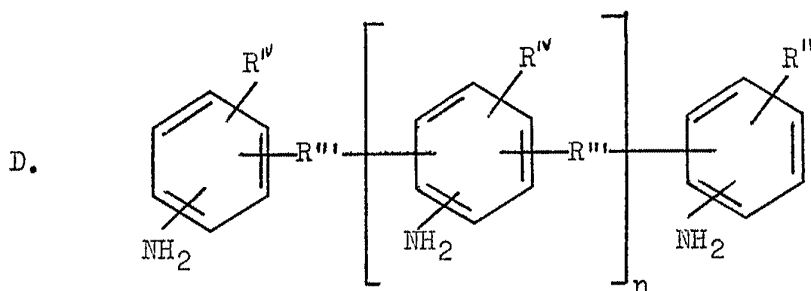
en la que Y es un grupo tio, politio, sele-

416693



no, poliseleno, telurio o politelurio y en la que Rⁱⁱ es hidrógeno, un halógeno (Br, Cl, F o I) o un grupo metoxi,

5



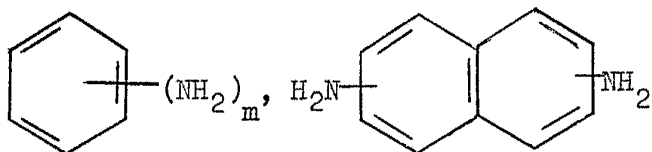
10

en la que Rⁱⁱⁱ es un alcoholeno C₁ a C₁₀, R^{iv} es hidrógeno, un halógeno (Br, Cl, F o I) o un grupo metoxi, siendo al menos una R^{iv} halógeno o grupo metoxi, y n es 0,5 a 2, y

15

E. una mezcla de al menos una aril-amina de los citados grupos A, B, C, y D, y hasta 50 % en moles de la mencionada mezcla de por lo menos una aril-amina seleccionada del grupo consistente en

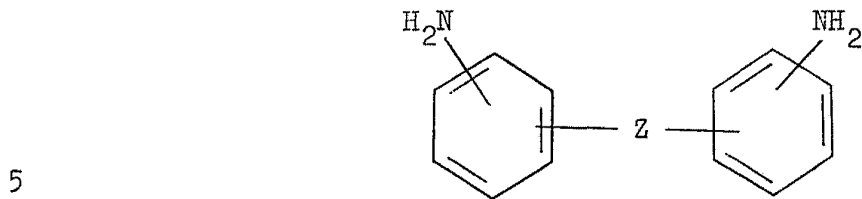
20



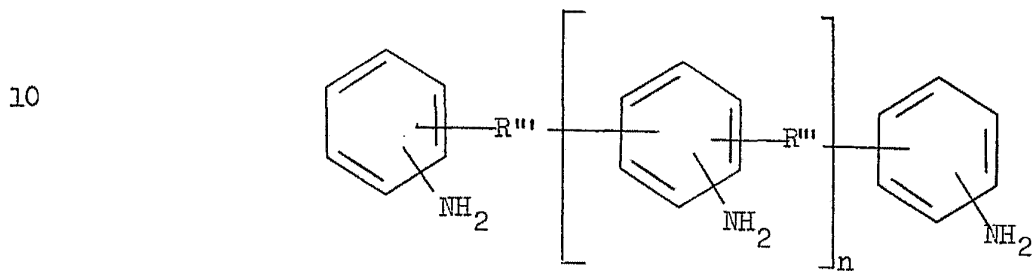
25

12-6-73

416693



y



15 en las que Z es un alcoholeno C_1 a C_{10} , oxí-

geno, $\begin{matrix} O \\ || \\ S- \\ || \\ O \end{matrix}$ o un enlace que une los dos anillos

aromáticos, R''' es un alcoholeno C_1 a C_{10} ,

m es 2 o 3 y n es 0,5 a 2.

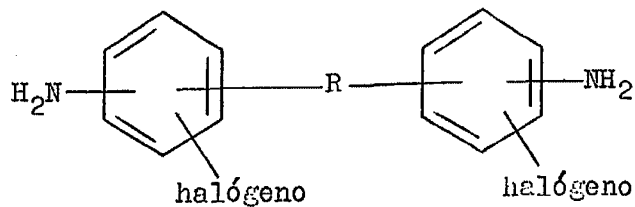
20 Dentro de esta clase de materiales, de los que se pueden usar para la realización de la invención un sólo compuesto o mezclas de dos o más de tales compuestos, un grupo preferente de diaminas son las que tienen la fórmula siguiente

25

416693



5

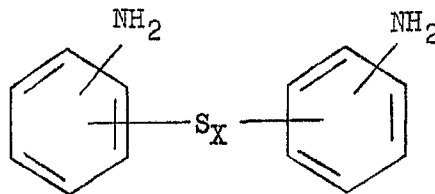


10

en la que R es un radical alcoholeno con 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, metileno, etileno, etc. Los compuestos en los que R es un radical metileno son especialmente útiles.

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

15



20

en la que X es un número entero, por ejemplo, 1, 2, etc.

Ejemplos específicos de tales aril-aminas para su empleo en la invención son:

25

metilén-bis-ortocloroanilina
2,4,6-triaminoclorobenceno

416693



3,3'-diclorobencidina
3,3'-dimetoxibencidina
3-amino-4-cloroanilina
óxido de bis(4-amino-3-clorofenilo)
5 bis(4-amino-2-clorofenil)propano
bis(4-amino-2-clorofenil)sulfona
bis(4-amino-3-metoxifenil)decano
3-dimetoxi-4-aminoanilina
sulfuro de bis(4-aminofenilo)
10 telururo de bis(4-aminofenilo)
seleniuro de bis(4-aminofenilo)
4-bromo-1,3-fenilendiamina
disulfuro de bis(4-amino-3-metoxifenilo)
4,4'-metilén-bis(2-yodoanilina)
15 4,4'-metilén-bis(2-bromoanilina)
4,4'-metilén-bis(2-fluoroanilina)
4,4'-metilén-bis(2-isopropilanilina)
4-aminofenil-2-cloroanilina
policlorofenil-polimetilén poliamina

20

y similares, así como mezclas de ellas.

25

Ejemplos adicionales de compuestos específicos con las fórmulas anteriormente mencionadas, que pueden ser usados, pueden encontrarse en la patente U.S.A. No. 3.036.996, cuya descripción se incorpora

416693



aquí por su referencia a la misma. Otros ejemplos de diaminas utilizables en los productos de espuma de poliuretano se encuentran en las patentes U.S.A. Nos. 3.261.813; 3.285.879 y 3.316.220.

5 Con las diaminas que contienen azufre, selenio y telurio no es necesario que estén substituídas con halógenos o grupos metoxi. Sin embargo, en el caso de las diaminas hidrocarbonadas, o de las que con

10 tienen oxígeno, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$, o enlaces alcoholeno, tienen que

15 estar presentes halógenos o grupos metoxi para actuar como grupos inhibidores porque de otra forma las diaminas son demasiado reactivas para producir la deseada operación de formación de piel. Un átomo o grupo inhibidor es suficiente en las aminas bicíclicas, pero las aminas bicíclicas preferidas contienen dos átomos o grupos inhibidores.

20 Se dispone comercialmente de materiales de este tipo en una calidad técnica o en formas brutas o impuras que pueden ser usadas satisfactoriamente, por ejemplo, el "LD-813", el producto de la reacción de formaldehído y ortocloroanilina que tiene una funcionalidad media de alrededor de 2,5 o superior, por
25 ejemplo, de 2 1/2 a 3 ó 4 grupos amino por molécula.

416693



Tales materiales comerciales pueden contener triami-
nas o poliaminas de funcionalidad superior a dos.
Véase la patente U.S.A. No. 3.405.162. También, es-
tas aminas brutas pueden ser preparadas por nitración
5 del compuesto aromático y reducción del compuesto po-
linitroaromático para formar el compuesto poliamino-
-arílico sin separación de los isómeros di-, tri- y
tetra- amínicos. Estos materiales solos no son tan
ventajosos como los que tienen una funcionalidadde
10 2,0, puesto que los materiales con mayor funcionali-
dad tienden a reducir la resistencia al desgarramien-
to de las estructuras de espuma resultantes. Sin em-
bargo, tales aminas o poliaminas brutas pueden ser
usadas solas cuando la estructura de espuma no está
15 sometida a una flexión o a un trabajo apreciables, co-
mo en los asientos de automóviles y similares. Estas
aminas brutas se emplean preferentemente en mezcla con
las aminas A, B y C anteriores.

Ejemplos de aril-aminas no substituídas, o
20 de sus mezclas, que pueden ser mezcladas en una can-
tidad de hasta 50 % en moles con las aminas antes ci-
tadas, es decir, "A", "D", "B" y/o "C", o con mezclas
de las mismas, son meta-fenilén-diamina, para-fenilén-
-diamina, naftalén-diamina, bencidina, bis(4-amino-fe-
25 nil)metano, 1,2,3-triaminobenceno, 1,2,4-triaminoben-

416693



ceno, 4,4'-diaminobibencilo, di(para-amino-fenil)éter, 3,3'-diamino-difenil-sulfona, poli(fenil-polimetilén-poli)amina, 4,4'-diamino-difenil-sulfona y similares.

5 La cantidad de aril-amina depende en parte de su peso molecular y de la cantidad de polioles usada en la mezcla productora de espuma. En general habrá que ajustar la proporción de dicho componente amínico más el total de componente hidroxílico al com-
10 ponente de isocianato de forma que dé una proporción de -NCO a hidrógeno activo (-OH más -NH₂) entre 0,85:1 y 1,2:1 aproximadamente. Ventajosamente, se emplea una cantidad de aril-amina tal que del 3 al 35 por ciento en peso aproximadamente del poliuretano resul-
15 tante de la reacción del isocianato con el componente amínico y del 65 al 97 por ciento en peso aproximadamente resulte de la reacción del isocianato con el componente hidroxílico.

20 El copolímero injertado resulta producir varios resultados únicos en su género, a saber, ayuda a la formación de la piel enteriza y elimina la alteración de color de los recubrimientos superficiales de las estructuras de espuma al ser expuestos a la luz ultravioleta. Existe además un efecto cooperan-
25 te entre la aril-amina y el poli(ol) polímero injerta-

416693



do. Así, sin la aril-amina, la estructura de espuma tiene mala resistencia al desgarramiento y bajo alargamiento.

Se emplea un neumatógeno orgánico para crear la densidad total ligera deseable de la estructura de espuma. Ventajosamente, el neumatógeno es un fluorocarburo o mezclas de ellos. Generalmente hay que evitar el agua, y sólo se tolera el agua incidentalmente presente como agua residual en el negro de humo, en los polioles, en las aminas o en otros ingredientes de la formulación de la espuma, hasta un total de alrededor de 1% como máximo. Los mejores resultados los dan los alcanos fluorados con un punto de ebullición inferior a 80°C. De tales agentes de expansión se prefiere usualmente el tricloro-fluorometano, aunque si se desea pueden usarse otros alcanos fluorados que tienen un punto de ebullición entre -50°C y 110°C o incluso mayor. El neumatógeno orgánico se emplea en una cantidad adecuada para dar la densidad requerida del producto. Para la densidad preferida y los fluorocarburos preferidos, este componente representará entre el 5 y el 30 por ciento aproximadamente de la composición total formadora de la espuma. Los principios del empleo de fluorocarburos en las espumas de poliuretano se encuentran

416693



descritos en la patente U.S.A. 3.072.582 que se incorpora aquí por su referencia a la misma.

5 Cualquiera de los activadores usuales, incluyendo una amina terciaria tal como dimetil-bencil-amina, N-etil-morfolina, dietilón triamina per-
-metilada y/o compuestos organo-metálicos, se incorporan generalmente para acelerar la reacción (véase
10 patente U.S.A. 3.322.699). También, éstos pueden ser usados como catalizadores lo mismo que compuestos de estaño, tales como octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dibutil-estaño, etc. El catalizador
15 puede ser introducido mezclado con un vehículo (en cantidades pequeñas en comparación con la formulación total de espuma) tal como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo etc. En los nuevos métodos es utiliz-
20 ble una pequeña cantidad de un estabilizador convencional de la estructura celular tal como por ejemplo uno de los aceites de silicona o cualquiera de los estabilizadores bien conocidos empleados hasta ahora para la producción comercial de espumas de poli-
25 uretano. Para este objeto se prefieren los aceites de copolímeros en bloque de silicona conocidos en la especialidad, tales como por ejemplo aceites de silicona "L520", "L540", etc. Ejemplos de otros catalizadores, activadores y estabilizadores de la estructu-



ra celular, particularmente copolímeros en bloque de
silicona, utilizables, se dan en las patentes U.S.A.
Nos. 3.044.971; 3.060.137; 3.194.770 y 3.373.122, cu
5 yas descripciones se incorporan aquí por referencia
a las mismas. Tales componentes se usan en la canti-
dad necesaria para que cumplan su función deseada tal
como se conoce en la especialidad, normalmente entre
0,001 y 2 por ciento aproximadamente de la composición
total formadora de la espuma.

10 Si es preciso se pueden emplear también agen-
tes de reticulación en las cantidades secundarias ne-
cesarias para conseguir los resultados deseados. Ejem-
plos de tales compuestos son glicerina, etilén-glicol,
hexano-triol, pentaeritrita, N,N,N',N'-tetrakis-(2-
15 -hidroxi-propil)etilén-diamina y similares, así como
mezclas de ellos.

Pueden incluirse en la formulación agentes
antidegradantes adecuados para poliuretanos con obje-
to de protegerlos contra el envejecimiento, particu-
20 larmente cuando se exponen a la intemperie. Véanse
las patentes U.S.A. Nos. 2.915.496 y 3.208.959 sobre
el empleo de compuesto hidroxiarílicos substituídos
por alcoholo, fosfitos substituídos por alcoholo y
arilo, fenilén-diaminas substituídas por N,N'-dialco-
25 hído, y fosfitos orgánicos halogenados. Pueden emplear

416693



se otros antidegradantes e poliuretanos conocidos. Parte de esta degradación, como el amarilleamiento usual del poliuretano, puede ser evitada hasta cierto punto por el empleo de diisocianatos o de poliisocianatos estables frente a la luz, que son conocidos en la especialidad. Pueden usarse los diisocianatos alifáticos, el durón-diisocianato, el ter-butil-tolilón-diisocianato y otros, aunque algunos de ellos son caros y peligrosos. Además, se prefiere que los ingredientes formadores de la espuma de uretano, tales como los poliisocianatos, los polioles, las aril-aminas, los agentes de reticulación etc. estén exentos de insaturación alifática para evitar aún más la degradación.

15 Las espumas de poliuretano de la presente invención pueden ser fabricadas por el procedimiento del prepolímero, por el procedimiento de quasi- o de semi-prepolímero o por el procedimiento de una sola etapa.

20 En el procedimiento de una sola etapa se mezclan a un tiempo todos los ingredientes formadores de la espuma. Dos o más corrientes de ingredientes compatibles y previamente mezclados se pueden entregar al cabezal mezclador de la máquina formadora de espuma para ser mezclados al mismo tiempo y poste

25

416693



riormente colados o vertidos en el recipiente o en la cinta transportadora.

5 Cuando alguno de los ingredientes de la espuma son productos sólidos, céreos o viscosos puede ser necesario calentarlos o fundirlos para asegurar un mezclado y una formulación de la espuma adecuados, por ejemplo, para asegurar el bombeo al cabezal mezclador y un mezclado a fondo en el cabezal mezclador de la máquina formadora de espuma.

10 Al preparar la formulación se necesita un mezclado a fondo de los ingredientes para lograr una reacción completa (en cuanto es teóricamente posible). Un mezclado incompleto dará por resultado que parte de las aminas o de las impurezas contenidas en ellas emigren a la superficie y provoquen el manchado o la alteración del color. Un buen mezclado sólo sin el poliol injertado aún da alteración de color. Es necesario tener un buen mezclado y emplear el poliol injertado para evitar la alteración de color.

15 20 En la operación de espumado se pueden emplear moldes fríos (a la temperatura ambiente) o calientes dependiendo también del espesor de la piel deseado. Si se emplea un fluorocarburo de bajo punto de ebullición puede ser necesario enfriar a baja temperatura el molde. El molde actúa como un sumidero

416693



de calor para reducir la temperatura de la espuma ad
yacente al molde provocando la condensación del fluo
rocarburo o impidiendo la expansión del fluorocarburo
de forma que las capas superficiales se hagan den
5 sas y continuas. Se prefieren con mucho los moldes
metálicos (a 40-45°C). Se pueden emplear moldes de
epóxido y de polietileno pero éstos pueden tener que
ser enfriados o refrigerados (a 32-35°C). La tempera
tura del molde dependerá de la temperatura de la for
mulación y del espesor de piel deseado, esto es, un
10 molde frío dará una piel gruesa, un molde caliente
cará una piel relativamente delgada. La espuma produ
cida tiene una piel externa que puede ser microporo
sa, flexible o semi-rígida, no rígida, y que es de
15 celdillas abiertas y/o cerradas.

En general, el presente procedimiento com
prende:

- (a) calentamiento y mezclado de los ingre
dientes que forman el polímero a una
20 temperatura entre 10 y 85°C aproximada
mente,
- (b) colada de la mezcla de polímero calen
tada en un molde que tiene una tempera
tura ajustada a un valor determina
do entre 5 y 85°C aproximadamente,
- 25

416693



(c) dejar que la mezcla de polímero colada se espume en el molde,

5

(d) dejar que la espuma permanezca a la temperatura ambiente de la espuma durante desde 5 hasta 30 minutos aproximadamente, o calentar el molde y la espuma contenida en él durante desde 3 hasta 15 minutos aproximadamente a una temperatura de desde 100° hasta 135°C aproximadamente, después de que la espuma ha subido hasta su altura total en el molde, y

10

(e) sacar del molde la estructura de espuma curada resultante de la operación "d".

15

Las estructuras de espuma de poliuretano no rígidas resultantes tienen una piel enteriza substancialmente libre de poros, una resistencia al desgarramiento de alrededor de 1,35 kilogramos por centímetro y un alargamiento de por lo menos 200 %.

20

Ventajosamente, los moldes en los que se cuele la mezcla de polímeros se hacen de metal y el molde se precalienta antes de colar la mezcla de polímeros en el molde. Las estructuras de espuma obtenibles de esta manera o según otras realizaciones pre

25

416693



ferentes de la invención tienen una piel enteriza exterior, que puede ser gruesa o delgada dependiendo de que se haya empleado un molde caliente o frío, generalmente de alrededor de 0,1 a 1,5 mm, con una densidad entre 200 y 300 kilogramos por metro cúbico
5 aproximadamente, una capa delgada intermedio adyacente a la piel enteriza de hasta 2 mm de espesor aproximadamente con una densidad de alrededor de 100 a 200 kilogramos por metro cúbico, y una masa predominante de espuma flexible o semiflexible con una densidad de aproximadamente entre 20 y 90 kilogramos por
10 metro cúbico.

Las nuevas estructuras de espuma con piel enteriza pueden ser usadas para muchos fines sin posterior elaboración. Sin embargo, para proporcionar
15 una mayor resistencia a la abrasión, para crear efectos decorativos o similares, es frecuentemente ventajoso aplicar recubrimientos externos a la piel enteriza. Tales recubrimientos externos pueden ser pinturas y barnices ordinarios, pero se prefieren recubrimientos especiales. Cualquier recubrimiento externo
20 puede ser aplicado sobre toda la piel enteriza o sólo sobre una parte de ella, por ejemplo, para funciones especiales o en dibujos decorativos. Pueden usarse películas o recubrimientos reflectantes del calor,
25

416693



recubrimientos metalizados, recubrimientos reflectantes de la luz por ejemplo recubrimientos de glóbulos reflectantes o similares.

5 Los recubrimientos exteriores que están pigmentados con fines decorativos o que se ha encontrado que tienen la resistencia a la abrasión, resistencia al rayado, la adherencia, etc. decadas (para reposa brazos de automóviles) son de dos tipos generales: polietileno clorosulfonado (Hypalon) recubierto en
10 la superficie con copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo o con poliuretano, o recubrimientos de poliuretano. Se pueden aplicar una o más capas de recubrimiento. Sin embargo, pueden usarse otros recubrimientos superiores o acabados finales, tales
15 como los acrílicos. Desde luego, estos recubrimientos están usualmente pigmentados y se depositan a partir de soluciones en un disolvente.

Estos recubrimientos superficiales no se alteran de color al ser expuestos a la luz UV cuando
20 la espuma está hecha con un poliol injertado, especialmente cuando el monómero injertado es un nitrilo no saturado tal como acrilonitrilo.

Las espumas como las descritas aquí son útiles en la fabricación de asientos para bicicletas,
25 motocicletas, tractores, trineos, etc.; asientos y

416693



-7 73

5 reposabrazos para automóviles, camiones, muebles, etc.;
almohadillas contra golpes; reposacabezas para automó-
viles; guarniciones para parabrisas; juntas de estan-
queidad de ventanas; dispositivos amortiguadores de
10 impacto y tiras protectoras exteriores para automóvi-
les. Asimismo, en algunos muebles se está reemplazan-
do la madera con poliuretanos rígidos, por ejemplo
véase "Rubber Plastics Age", 49 (2):140, Febrero 1968.
Con la presente invención es posible, después de ha-
cer el armazón rígido, colar la composición espuma-
ble de uretano del reposabrazos semi-rígido o fle-
xible y del asiento y del respaldo flexibles en el
armazón para hacer una pieza enteriza de mueble de
poliuretano.

15 El siguiente ejemplo servirá para ilustrar
la presente invención, más especialmente para los ex-
pertos en la especialidad.

Ejemplo

20 La siguiente formulación se preparó para
hacer una espuma de poliuretano con piel enteriza:

25

12-6-73

416693



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	<u>Etapa 1</u>	
5	Aducto de óxido de propileno con un triol, con las cadenas terminadas al menos parcialmente con óxido de etileno para proporcionar grupos hidroxilo primarios (Thanol SF-6500, Jefferson Chemical Co., peso molecular de alrededor de 6500)	100,0
10	4,4'-metilén-bis-(2-cloro-anilina), Moca (du Pont Co.)	10,0
15	LD-813 (producto de reacción de formaldehído y ortocloroanilina, con una funcionalidad amínica de alrededor de 2,5, peso equivalente 128 aproximadamente, Moca bruto (du Pont Co.)	10,0
20	Dabco 33LV (33 % en peso de trietilén-diamina en dipropilén glicol, Houdry Process Corp.), peso en seco	1,5
25		

416693



Ingredientes

Partes en peso

Tanda 1 (continuación)

5 Negro de humo de canal, superficie
específica de 105-122 metros cua-
drados por gramo e índice de estruc-
tura de 90-107 (20 % en peso del
negro dispersado en polipropilén-
éter-triol), peso en seco 0,2

10

Tanda 2

15 Prepolímero terminado por NCO, pro-
ducto de reacción de 122 partes en
peso de una mezcla 80/20 de 2,4- y
2,6-tolilén-diisocianatos y 100 par-
tes en peso de un polioli inyectado
(acrilonitrilo polimerizado "in si-
tu" en mezcla con un polipropilén-
éter-triol, Niax Polyol E-204,
20 Union Carbide Chemicals) que contie-
ne alrededor de 20 % en peso de acrí-
lonitrilo polimerizado, peso molecu-
lar alrededor de 3700, índice de hí-
droxilo 43-47 38,0

25

12-6-73

416693



	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	<u>Tanda 2 (continuación)</u>	
5	Tricloromonofluormetano, (Freon 11, du Pont Co.)	20,0
10	Agente tensoactivo, copolímero en bloque de polisiloxano-polioxi- alcoholileno (L-540, Union Carbide Chemicals)	0,05
	<u>Tanda 3</u>	
	Ftalato de dioctilo	4,0
	Octoato estannoso	0,14
15	Las tandas se mezclaron por separado. A con-	
	tinuación cada tanda se bombeó a través de una con-	
	ducción separada al cabezal mezclador de la máquina	
	de espuma donde todos los ingredientes de las tandas	
20	se mezclaron a fondo y la mezcla se suministró desde	
	la boquilla de la máquina formadora de espuma a un	
	molde donde tuvo lugar la espumación. Después del cu-	
	rado se cortaron muestras de la espuma de poliéter-	
	-uretano con piel enteriza resultante, de color gris	
25	oscuro-negro, y se ensayaron como se indica más ade-	
	lante.	

416693



5 Otra espuma de poliéter-uretano con piel enteriza se preparó según la formulación anterior excepto que se omitió de la formulación el negro de humo o la dispersión de negro de humo. Después del curado se cortaron muestras de la espuma con piel enteriza resultante, de color blanco, para su ensayo.

10 Los ensayos de retardo de la combustión se llevaron a cabo con las espumas anteriores según la técnica Federal Test FS CCC-1-191b, método 5903T. En este ensayo se usa un mechero bunsen que tiene una llama de 38 mm. La distancia entre el vértice de la llama y el fondo de la muestra es de aproximadamente 18 mm. Se ensayaron muestras de los dos tipos de espumas. Además, un lote de muestras de espuma cont
15 nía la piel enteriza mientras que en otro lote se había eliminado de la espuma la piel enteriza. Las muestras de espuma a ensayar median aproximadamente 68 mm x 300 mm x 12 mm. Las muestras estaban sopor-
20 tadas entre dos mordazas con forma de U y suspendidas verticalmente sobre la llama, que estaba dispues-
ta en el centro exacto en ambas direcciones de las muestras.

25



416693

Resultados de Ensayo de las Espumas Anteriores

(Todas las muestras se ensayaron por triplicado; los valores son el promedio de los tres ensayos)

	<u>Muestra</u>	<u>Tiempo de ignición, segundos</u>	<u>Longitud de cha-muscado mm</u>	<u>Tiempo de permanencia de la combustión, segundos</u>
5	Espuma blanca, sin piel	12	58,4	0
10	Espuma blanca, sin piel	60	81,1	0
	Espuma negra, sin piel	12	55,9	0
	Espuma negra, sin piel	60	83,8	0
	Espuma blanca, con piel	12	35,6	0
	Espuma blanca, con piel	60	236,2 [⊠]	7:29 [⊠]
15	Espuma negra, con piel	12	58,4	0
	Espuma negra, con piel	60	104,1 ^{⊠⊠}	0:14 ^{⊠⊠}

⊠Dos muestras se quemaron completamente (300 mm) con tiempos de permanencia de la combustión de 7:45 y 14:43.

20 ⊠⊠Una muestra dió un tiempo de permanencia de la combustión de 0:43.

Las 24 muestras ensayadas fundieron y gotearon, produciendo gotas ardientes.

25 Los datos anteriores muestran los inesperados resultados de mejora del retardo de la combustión

416693



de las espumas de poliuretano con piel enteriza em-
pleando una cantidad muy pequeña de negro de humo.

La presente solicitud, que corresponde a
la presentada en los Estados Unidos de América, el
5 10 de Julio de 1972, bajo el Nº 270.128, se acoge a
los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años,
20 son los que se recogen en las reivindicaciones si-
guientes:

1ª.- Un método de preparación de una estruc-
tura de espuma de poliuretano no rígida retardante de
la combustión con una piel enteriza, cuya estructura
25 se caracteriza por (1) la propiedad de que los recu-

12-5-73

Mc

416693



brimientos polímeros orgánicos depositados a partir
de solución en un disolvente sobre la citada piel en-
teriza no alteran substancialmente su coloración al
ser expuestos a la luz ultravioleta, (2) una densidad
5 de desde aproximadamente 20 hasta 70 kilogramos por
metro cúbico de la masa predominante de la espuma, (3)
una resistencia al desgarramiento de al menos 1,36 ki-
logramos por centímetro y (4) un alargamiento de al me-
nos 200%, método que comprende hacer reaccionar, en pre-
10 sencia de un agente de expansión orgánico: (a) un po-
liisocianato orgánico; (b) un poliol seleccionado entre
el grupo consistente en (I) un poliol que tiene un pe-
so molecular medio de desde aproximadamente 400 hasta
15.000, preparado por polimerización "in situ" de un
15 monómero no saturado etilénicamente en un poliol or-
gánico, estando dicho monómero substancialmente libre
de grupos hidroxilo reactivos con grupos -NCO, y (II)
una mezcla de un poliol que tiene un peso molecular
medio de desde aproximadamente 400 hasta 15.000, pre-
20 parado por la polimerización "in situ" de un monóme-
ro no saturado etilénicamente en un poliol orgánico,
estando dicho monómero substancialmente libre de gru-
pos hidroxilo reactivos con grupos -NCO, y de un poliol
distinto del citado en primer lugar, en una cantidad
25 de hasta 70 % en peso aproximadamente de la menciona-

11-9-75

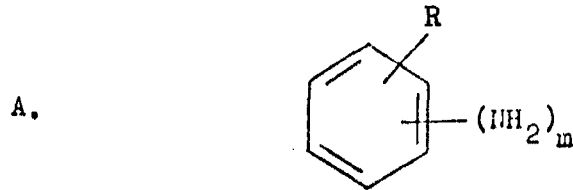
mE

1416693



da mezcla de polioles; y (c) al menos una aril-amina que tenga por lo menos dos grupos amino y que se haya seleccionado del grupo consistente en

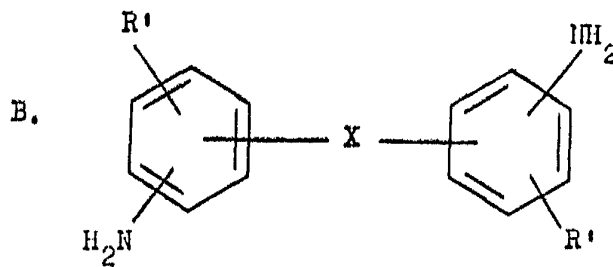
5



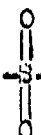
10

en donde R es un halógeno o un grupo metoxi y m es 2 ó 3.

15



20

en la que X es un alcoholeno C_1 a C_{10} , oxígeno, , o

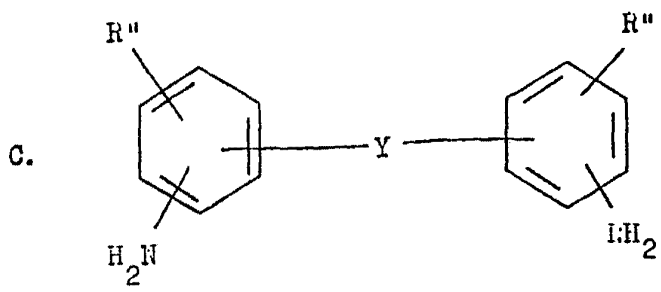
un enlace que une los dos anillos aromáticos, y en donde R' es hidrógeno, un halógeno o un grupo metoxi, siendo al menos una R' halógeno o grupo metoxi,

25

11-9-75

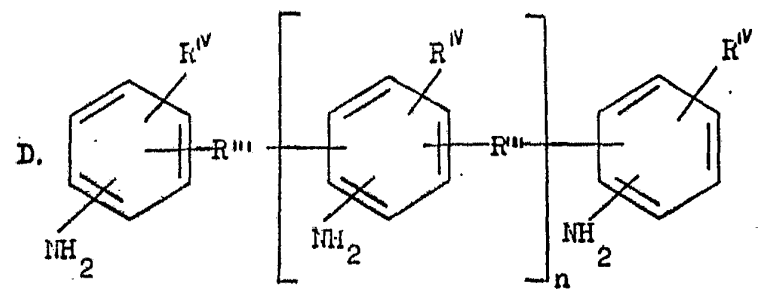
ME

416693



en donde Y es tio, politio, seleno, poliseleno, telur-
 ro o politeluro y en la que R'' es hidrógeno, un haló-
 geno o un grupo metoxi,

10



en donde R''' es un alcoholeno C₁ a C₁₀, R'''' es hidró-
 geno, un halógeno o un grupo metoxi, siendo al menos
 una R'''' halógeno o grupo metoxi, y n es de 0,5 a 2, y
 E. una mezcla de por lo menos una aril-amina de los ci-
 tados grupos A, B, C, y D y hasta 50 % en moles de la
 mencionada mezcla de por lo menos una aril-amina selec-
 cionada del grupo consistente en

20

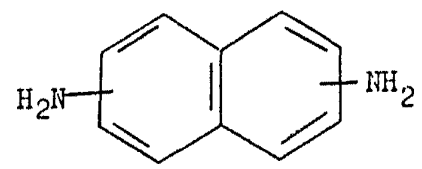
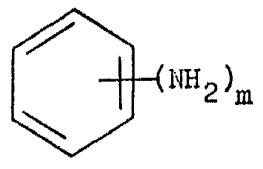
25

11-9-75 MCE

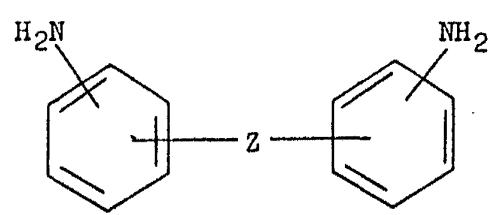
416693

16 SEP 1975

5

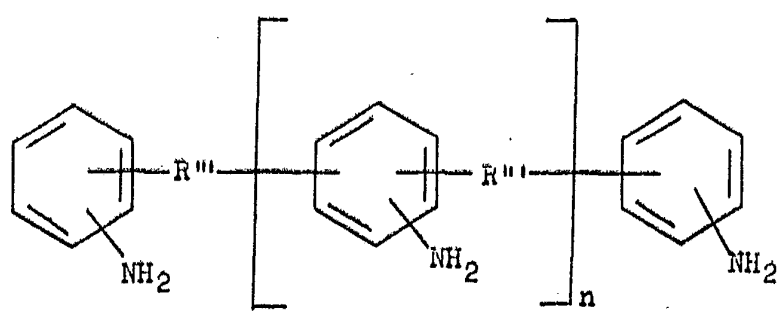


10



y

15



20

en donde Z es un alquileno C_1 a C_{10} , óxígeno, S ,
 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$

o un enlace que une los dos anillos aromáticos, R''' es un alquileno C_1 a C_{10} , m es 2 ó 3 y n es de 0,5 a 2; estando presente en el producto de reacción de estructura de espuma resultante de desde 0,001 hasta 2,0 par

25

11-9-75 MCE

416693



tes en peso de negro de humo por 100 partes en peso del citado producto de reacción, siendo el mencionado negro de humo (1) seleccionado del grupo consistente en, negro de humo de lámpara, negro de humo de canal, negro de humo de horno a partir de gas, negro de humo de horno a partir de aceite, y negro de humo térmico, y mezclas de ellos, (2) con un índice de estructura de desde aproximadamente 30 hasta 160, y (3) con una superficie específica de desde aproximadamente 5 hasta 165 metros cuadrados por gramo.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el negro de humo se emplea en una cantidad de desde aproximadamente 0,02 hasta 0,75 partes en peso por 100 partes en peso del citado producto de reacción, tiene un índice de estructura de desde aproximadamente 85 hasta 115, y tiene una superficie específica de desde aproximadamente 100 hasta 130 metros cuadrados por gramo.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el negro de humo es negro de humo de canal.

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el negro de humo es negro de humo de horno a partir de gas.

5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el negro de humo es negro de humo de horno

11-9-75

MCE

416693



a partir de aceite.

6a.- Un método según la reivindicación 1a,
en el que el negro de humo es negro de humo térmico.

5 7a.- Un método según la reivindicación 1a,
en el que el negro de humo es negro de humo de lámpa-
ra.

8a.- Un método de preparación de una estruc-
tura de espuma de poliuretano no rígida retardante de
la combustión.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y siete ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

16 SET. 1975

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Fidei

11-9-75
JAR.

ME