



Int. Cl.ª C08G

1530299

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
Th. GOLDSCHMIDT AG., de nacionalidad alemana, domiciliada en 43 Essen, Goldschmidtstrasse 100, (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES ESPUMADOS QUE TIENEN GRUPOS DE URETANO".

-----ooo000ooo-----

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales espumados que tienen grupos uretano, con celdas abiertas, elásticos y reticulados a base de polioles que contienen átomos de hidrógeno activos, especialmente poliéterpolioles, con pesos equivalentes de hidroxilo de 700 a 5.000, poliisocianatos, agua y catalizadores así como eventualmente emulgentes o estabilizadores, agentes de expansión orgánicos y eventualmente agentes de reticulación líquidos y/o sólidos, solubles en los polioles empleados, que tienen por lo menos tres átomos de hidrógeno activos.

10



Materiales espumados que tienen grupos uretano se obtienen por reacción de poliisocianatos con polioles que tienen átomos de hidrógeno activos. Tales materiales espumados encuentran una amplia utilización, por ejemplo en el sector del aislamiento, para la producción de elementos estructurales, o para fines de tapicería y almohadillado.

Para muchos de estos fines de utilización se desean sistemas de espuma con celdas abiertas. Las espumas con celdas cerradas manifiestan un comportamiento elástico reducido y tienen tendencia a fenómenos de contracción durante su producción. Además, es deseable que las espumas elásticas con celdas abiertas pueden ser hechas variar en lo posible a lo largo de un amplio margen en su capacidad para soportar carga o en su dureza. Una dureza deseada puede ser comunicada a un cuerpo espumado aumentando el grado de reticulación, elevando la densidad aparente o aumentando el contenido de isocianato de la formulación. Entre todas estas posibilidades la más ventajosa desde el punto de vista técnico y económico es el aumento del grado de reticulación. Tanto para aumentar la densidad aparente como también para aumentar el contenido de isocianato se necesitan mayores cantidades de sustancias de partida, lo cual hace menos rentable la preparación de las espumas. Además de ello, un aumento del contenido de isocianato tampoco es ventajoso por razón de la tendencia acrecentada, debida a aquél, a la inflamabilidad y a la toxicidad, así como por el tacto duro y áspero de las espumas.

Para lograr mayores grados de reticulación se agre-



gan, de acuerdo con el estado conocido de la técnica, a una formulación para espuma de poliuretano, compuestos polifuncionales de bajo peso molecular que son solubles en los polioles que tienen átomos de hidrógeno activos. Los agentes de reticulación pueden pasar a reaccionar, por consiguiente, inmediatamente después de haber comenzado la reacción de formación de espuma. La posibilidad de aumentar a deseo la densidad de reticulación está limitada en este procedimiento - por el hecho de que, dependiendo de los restantes componentes de la formulación para espuma, la densidad de reticulación, en el momento en el que las espumas han alcanzado su máxima altura de subida y normalmente comienza entonces la apertura de las celdas, ya es demasiado elevada para permitir la iniciación del proceso de apertura de las celdas.

Resultan espumas que, ciertamente, están altamente reticuladas pero que tienen una gran proporción de celdas cerradas o que están totalmente cerradas. Dichas espumas manifiestan un comportamiento de elasticidad reducida y tienden a la aparición de fenómenos de contracción a causa de su elevado carácter de celdas cerradas.

Es misión del procedimiento de acuerdo con el invento poner a disposición materiales espumados que tienen grupos poliuretano, que poseen una elevada densidad de reticulación y debido a ello unos índices de dureza correspondientemente acrecentados, pero al mismo tiempo contienen una menor proporción de celdas cerradas y por consiguiente son altamente elásticos y después de la producción no tienen ten -



dencia a la aparición fenómenos de contracción.

Tales productos espumados se obtienen, sorprendente-  
mente, si en calidad de agentes de reticulación se emplean com-  
puestos polihidroxílicos saturados o insaturados, alifáticos,  
5 cicloalifáticos, heteroalifáticos o arilalifáticos, cristali-  
nos, sólo poco solubles o insolubles a la temperatura ambien-  
te en los polioles que han de ser espumados, los cuales com-  
puestos polihidroxílicos tienen tres o más grupos hidroxí, pre-  
feriblemente grupos hidroxí primarios y/o secundarios, y fun-  
den en un margen de temperaturas de 60 a 160°C, en cantidades  
10 de 0,1 a 5,0 pesos equivalentes de hidroxí, preferiblemente -  
de 0,2 a 3,0 pesos equivalentes de hidroxí por un peso equiva-  
lente de hidroxí del polioli que pasa al espumado.

Los materiales espumados preparados de este modo -  
15 aportan una serie de ventajas esenciales en comparación con -  
el estado actual de la técnica en la preparación de espumas de  
poliuretano. De acuerdo con el procedimiento según el invento  
es posible aumentar la dureza de espumas de poliuretano sin -  
disminuir otras propiedades valiosas para espumas, tales como  
20 por ejemplo la elasticidad y el carácter de celdas abiertas.  
Además de ello se pueden obtener espumas relativamente duras  
con densidades aparentes relativamente bajas, o la dureza de  
un sistema de espuma establecido puede ser aumentada conside-  
rablemente al tiempo que permanece constante la densidad apa-  
25 rente. Esta posibilidad de acuerdo con el invento es también  
especialmente interesante desde el punto de vista económico -  
debido a que de este modo se pueden ahorrar materias primas



relativamente caras para el espumado de poliuretanos.

Las restantes propiedades mecánicas de materiales espumados de poliuretano, importantes en la práctica para la utilización de un cuerpo espumado, son modificadas asimismo mediante el agente de reticulación utilizado en el procedimiento de acuerdo con el invento. Al aumentar las cantidades añadidas de los agentes de reticulación utilizados en el procedimiento de acuerdo con el invento disminuyen algo el alargamiento a la rotura y la resistencia a la continuación del desgarramiento de las espumas formadas, pero por el contrario aumenta la resistencia a la tracción. La deformación por compresión, la disminución de la dureza después de 500.000 cambios de carga (disminución por compresión), el comportamiento de fatiga y las propiedades de envejecimiento así como la elasticidad por rebote, por el contrario, apenas son influidas de manera apreciable.

Los puntos de fusión de los compuestos polihidroxicristalinos que sirven, de acuerdo con el invento, en calidad de agentes de reticulación, se encuentran en el margen entre 60 y 160°C, preferiblemente entre 80 y 130°C. Los puntos de fusión han de ser interpretados en este caso de modo que no signifiquen los puntos de fusión de los compuestos puros, sino los puntos de fusión que poseen los compuestos polihidroxicristalinos en el estado en el que son incorporados en la mezcla de reacción que ha de ser espumada.

Las cantidades de compuestos polihidroxicristalinos con efecto reticulador, que son agregadas de acuerdo



con el procedimiento según el invento a una mezcla de reacción a espumar, pueden variar dentro de un amplio margen y son determinadas prácticamente por la composición de la mezcla de reacción que pasa al espumado y por las propiedades deseadas para la espuma a preparar. La densidad de reticulación en espumas de poliuretano es dependiente del peso molecular y del grado de funcionalidad de los componentes de polioliol y de isocianato así como de la cantidad añadida de agente de reticulación soluble de bajo peso molecular. Para espumas blandas con celdas abiertas entran en utilización, principalmente, polioliol e isocianatos con grados de funcionalidad entre 2 y 3. Los agentes de reticulación solubles son con frecuencia alcoholes o aminoalcoholes trifuncionales, que normalmente son empleados en concentraciones de hasta 1,5 pesos equivalentes de hidroxilo por un peso equivalente de hidroxilo del polioliol. Los agentes de reticulación cristalinos polifuncionales con grupos hidroxilo pueden ser añadidos en cantidades similares pero, dado que no aumentan o sólo aumentan en pequeño grado la proporción de celdas cerradas en la espuma con cantidades añadidas crecientes, pueden ser añadidos también en proporciones esencialmente más elevadas. Se pueden añadir 0,1 a 5,0 pesos equivalentes de hidroxilo de un agente de reticulación de acuerdo con el invento por un peso equivalente de hidroxilo del polioliol o mezcla de polioliol que pasa a utilizarse, pero en la práctica se preferirá emplear 0,2 a 3,0 pesos equivalentes de hidroxilo del agente de reticulación cristalino por un peso equivalente de hidroxilo del polioliol.



Los grupos hidroxilo de los compuestos polihidroxi-  
cos cristalinos empleados de acuerdo con el invento pueden es-  
tar unidos en general con un átomo de carbono primario, secunda  
rio o terciario. Preferiblemente, están unidos a un átomo de  
5 carbono saturado alifático, primario o secundario. No obstante,  
pueden estar unidos también a un átomo de carbono insaturado,  
alifático o a un átomo de carbono aromático. Sin embargo son me  
nos ventajosos grupos hidroxí que están unidos a átomos de car-  
bono aromáticos.

10 Ejemplos de los compuestos polihidroxi-  
cos que sirven de acuerdo con el invento en calidad de agentes  
de reticulación son sorbita, mannita, eritrita, glucosa, sacaro  
sa, hexametilolmelamina, trimetilolmelamina, trimetiloletano,  
así como mezclas de estos compuestos o hidratos de estos com-  
15 puestos. De acuerdo con el invento son apropiados además deri-  
vados de estos compuestos tales como, por ejemplo, ésteres o  
éteres parciales de compuestos polihidroxi-  
cos. Ejemplos de  
ellos son los monoésteres o diésteres de sacarosa con ácidos  
monocarboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono.

20 Además, de acuerdo con el procedimiento según el in-  
vento pueden encontrar utilización también polímeros polifun-  
cionales con grupos hidroxí cuyas temperaturas de fusión o de  
transición vítrea se encuentran en el margen entre 60 y 150°C.  
Ejemplos de tales sustancias son poli(alcohol vinílico), éste-  
res polifuncionales con grupos hidroxí, tales como policonden-  
25 sados de ácidos dicarboxílicos con alcoholes trifuncionales o  
de mayor grado de funcionalidad, o copolímeros de acrilatos de



hidroxietilo y de hidroxipropilo con ésteres no funcionales de ácido acrílico o de ácido metacrílico.

Los compuestos polihidroxicos aromáticos son menos apropiados para el procedimiento de acuerdo con el invento, ya que los uretanos que proceden de la reacción de isocianatos con compuestos hidroxicos aromáticos experimentan en caliente el desdoblamiento en sus componentes de partida.

La introducción de los agentes de reticulación cristalinos polifuncionales con grupos hidroxilo empleados en el procedimiento de acuerdo con el invento en formulaciones de espumas de poliuretano puede efectuarse de acuerdo con diferentes métodos. La preparación de materiales espumados que tienen grupos poliuretano se efectúa por reacción de poliisocianatos con polioles que tienen átomos de hidrógeno activos en presencia de agua con el fin de liberar el dióxido de carbono que actúa como agente de expansión, y eventualmente en presencia de un agente de expansión adicional tal como, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado de bajo punto de ebullición, y agregando a la mezcla diferentes activadores, tales como aminas y/o sales metálicas. Las condiciones de reacción y de mezcla necesarias para lograr un buen resultado de espuma son en este caso estado generalmente conocido de la técnica.

La introducción de los agentes de reticulación cristalinos, polifuncionales con grupos hidroxilo se puede efectuar en general dispersando los agentes de reticulación, antes de su utilización, en un poliol que tiene átomos de hidrógeno activos. No obstante, el agente de reticulación cristalino puede



ser añadido directamente en fina distribución a la mezcla que ha de ser espumada. Se prefiere la introducción del agente de reticulación cristalino en forma de una dispersión en un poliol que tiene átomos de hidrógeno activos.

5                   En calidad de polioles se pueden utilizar dioles, trioles o polioles de mayor grado de funcionalidad, así como eventualmente también poliétermonocoles. Con frecuencia será ventajoso utilizar como medio de dispersión directamente el poliol empleado para el espumado. Dependiendo de la constitución molecular y de la viscosidad del poliol para espumado, 10 pueden resultar en este caso dispersiones cuya viscosidad sea eventualmente demasiado elevada para la utilización en la práctica. En tales casos se pueden utilizar como medios de dispersión polioles o también poliétermonocoles con menor viscosidad. En este caso hay que tener en cuenta, no obstante, que 15 la incorporación de polietérmonocoles en las espumas de poliuretano formadas ejerce un efecto plastificante.

                  Además de ello, en calidad de agentes dispersante pueden utilizarse también otras sustancias tales como, por 20 ejemplo, alcoholenglicoles, especialmente hexilenglicol. En la selección del agente dispersante hay que procurar en lo esencial que éste no influya de manera indeseable sobre las reacciones que transcurren durante la reacción de espumado y que no actúen como plastificantes en el cuerpo espumado formado. 25

                  Cuando se utilizan dispersiones de los agentes de reticulación empleados de acuerdo con el invento en formula-



5 ciones para espuma de poliéteruretano, se prefieren poliéterpolioles en calidad de agentes dispersantes. Las dispersiones que son incorporadas en formulaciones para espumas de poliésteruretano deberán contener poliésterpolioles en calidad de agentes dispersantes, ya que, por ejemplo, los poliéteres hidrófobos pueden actuar en dichas formulaciones destruyendo y desintegrando la espuma.

10 Los puntos de fusión que tienen los compuestos polihidroxílicos cristalinos en sus dispersiones en diversos agentes dispersantes pueden desviarse de los puntos de fusión de las sustancias puras. Estas desviaciones pueden tener diferentes causas. Pueden ser dependientes del modo de la preparación de una dispersión, del grado de dispersión, de efectos de solubilización parciales por el agente dispersante o del contenido del agua del agente dispersante. El punto de fusión de una dispersión puede ser modificado aún posteriormente dependiendo del modo de preparación; así, por ejemplo, la nueva formación de partículas cristalinas en dispersiones que son obtenidas a partir de soluciones o masas fundidas puede experimentar eventualmente un proceso de maduración que dure en parte más tiempo. A causa de estos fenómenos, los márgenes de fusión de los compuestos polihidroxílicos dispersados pueden abarcar también compuestos que en forma pura, no dispersada, fundan fuera de los márgenes definidos.

25 La preparación de dispersiones de compuestos polihidroxílicos cristalinos empleados de acuerdo con el invento, por ejemplo en polioles polímeros puede efectuarse de diferente -



manera. Los compuestos polihidroxílicos cristalinos pueden ser mezclados con el poliol y la mezcla puede ser calentada por encima del punto de fusión del compuesto polihidroxílico cristalino. Con agitación, las dos fases líquidas son emulsionadas luego para formar una emulsión, en la que el poliol constituye la fase continua y el agente de reticulación constituye la fase dispersa. En tal caso se puede añadir adicionalmente un agente emulgente.

Al enfriar la emulsión se efectúa recristalización del compuesto polihidroxílico con formación de una fina dispersión. El compuesto polihidroxílico cristalino puede ser añadido también juntamente con el poliol a un molino de bolas y puede ser molido a la forma de una fina dispersión con o sin adición de un agente emulgente.

Además de ello, se puede agregar al poliol utilizando en calidad de agente dispersante una solución del compuesto polihidroxílico cristalino. Si en tal caso se escoge un disolvente en el que no se disuelve, o sólo se disuelve limitadamente, el poliol al incorporar con agitación la solución en el poliol se produce precipitación del compuesto polihidroxílico con formación de una fina dispersión. El disolvente puede permanecer en la dispersión o puede ser eliminado a continuación en vacío. Si el disolvente para el compuesto polihidroxílico es también un disolvente para el poliol, se pueden mezclar la solución y el poliol y a continuación se puede evaporar el disolvente con agitación. También en este caso resulta una dispersión del agente de reticulación cristalino en el poliol que



sirve como agente dispersante.

También en este procedimiento la preparación de la dispersión puede efectuarse de la manera conocida para el técnico en la materia con o sin adición de un agente emulgente.

5           La dispersión del compuesto polihidroxílico cristalino se añade al poliol utilizado para la preparación de una espuma de poliuretano antes del mezclado de toda la mezcla de reacción que pasa al espumado. La incorporación de la dispersión en el poliol puede efectuarse antes o después del mezclado de ésta con los agentes de expansión, activadores y estabilizadores que pasan a utilizarse.

10

Para determinar cuales de los compuestos polihidroxílicos cristalinos se pueden utilizar en un determinado sistema para espuma de poliuretano, sirven, por un lado, los puntos de fusión de los compuestos polihidroxílicos y, por otro lado, la composición y la característica para espumado de los participantes en la reacción que han de ser espumados. Para espumas en caliente son especialmente apropiados compuestos polihidroxílicos que funden en el margen superior del intervalo de puntos de fusión definido de acuerdo con el invento. En sistemas de AR (alta resiliencia) o sistemas de espuma en frío hay que preferir por el contrario la utilización de compuestos polihidroxílicos que se reblandecen en la porción inferior del intervalo de puntos de fusión que se ha definido. No obstante, si se espuma una formulación para espuma en caliente con adición de mayores cantidades de agentes de expansión, tal como por ejemplo triclorofluorometano, es ventajoso eventualmente

15

20

25



escoger también para ello un agente de reticulación con punto de fusión más bajo. Una condición previa para la actividad del procedimiento de reticulación de acuerdo con el invento consiste en que el sistema de espuma debe alcanzar, en el transcurso del espumado, una temperatura que se encuentre sobre la temperatura de fusión del compuesto polihidroxílico cristalino utilizado. Una condición previa preferida para el procedimiento de acuerdo con el invento se satisface cuando la temperatura de fusión, definida como arriba se ha indicado, del compuesto polihidroxílico que sirve como agente de reticulación se corresponde aproximadamente con la temperatura que posee la mezcla de reacción espumada en el momento en el que ha alcanzado su altura definitiva. En sistemas en los que no se puede establecer esta condición previa, se puede alcanzar una reticulación de acuerdo con el invento también mediante aportación externa de calor. En los casos en los que la temperatura de la mezcla de reacción espumada no llega a la temperatura de fusión del agente de reticulación añadido, se logra naturalmente un efecto de reticulación debilitado. Dado que a pesar de ello, cuando se utilizan dispersiones finas también se produce en el caso presente un efecto de reticulación manifiesto, puede ser rentable a pesar de ello emplear agentes de reticulación con puntos de fusión más elevados, por razones tales como, por ejemplo, los costos de las materias primas.

Con las expresiones espumas en caliente y espumas de "alta resiliencia" o espumas en frío, se designan diferentes



tipos de sistemas de espumas blandas de poliuretano cuyos parámetros característicos son conocidos para el técnico en la materia. Las espumas en caliente son preparadas por ejemplo, a partir de las formulaciones que contienen polieterpolioles con pesos equivalentes de hidroxilo de 700 a 1.500 y contienen predominantemente grupos hidroxilo secundarios terminales y en los cuales, en calidad de activadores, se utilizan compuestos metálicos tales como, por ejemplo, compuestos de estaño, en cantidades mayores de 0,1% en peso. Además de ello, las espumas en caliente deben ser tratadas posteriormente después de su preparación, normalmente a temperaturas por encima de 100°C. Descripciones detalladas acerca de dichos sistemas se encuentran, por ejemplo, en la DT-OS 1.745.522 y en la DT-OS 2.153.086.

Espumas de "alta resiliencia" o espumas en frío se preparan, por ejemplo, utilizando poliéterpolioles con pesos equivalentes de hidroxilo entre 1500 y 2.500 y en los cuales más del 10% de los grupos terminales hidroxilo presentes son grupos hidroxilo primario. Las espumas en frío no necesitan normalmente ningún tratamiento ulterior a temperaturas elevadas. Sistemas de espumas en frío se describen, por ejemplo, en la DT-OS 2.221.811 y en la DT-OS 2.356.433.

Materiales de partida para la preparación de los materiales espumados que tienen grupos uretano, reticulados según el procedimiento de acuerdo con el invento, son los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos en sí conocidos, que están especificados, por ejemplo, en J.H.



Saunders y K.C. Frisch "Polyurethanes Chemistry and Technology" (Química y tecnología de los poliuretanos), parte I, Interscience Publishers, Nueva York, 1962, o en la DT-OS 2,221.811.

5 Ejemplos de ellos son 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, toluiléndiisocianato trimerizado, difenilmetan-4,4'-diisocianato o isocianatos polímeros, tales como polifenil-polimetileno-poliisocianato así como mezclas de estos compuestos.

10 Materiales de partida para la preparación de los sistemas de espuma de acuerdo con el invento son, además de ello, polioles que tienen por lo menos dos átomos de hidrógeno activos con pesos moleculares entre 1.000 y 20.000. Los polioles pueden ser poliéterpolioles o poliésterpolioles. Poliéterpolioles apropiados se preparan, por ejemplo, por reacción de compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, tales como, por ejemplo, alcoholes difuncionales o polifuncionales con óxidos de alcoholeno, tales como óxido de 15 etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de octeno-1, óxido de estireno o epiclorhidrina. Alcoholes difuncionales o polifuncionales apropiados como iniciadores son, por ejemplo, etilenglicol, butandiol-1,4, glicerina, tris-hidroxipropoxipropano, trimetilolpropano, sorbita. Los poliéter polioles pueden estar constituidos exclusivamente por óxido de propileno o estar constituidos por óxido de propileno y 20 óxido de etileno. Poliésterpolioles se pueden obtener, por ejemplo, por policondensación de ácidos dicarboxílicos y alcoholes difuncionales y trifuncionales tales como glicol, butandiol-1,4 o trimetilolpropano.

25



Son especialmente apropiados para el procedimiento de acuerdo con el invento poliéterpolioles difuncionales o trifuncionales con grupos hidroxí, con pesos equivalentes de hidroxí entre 700 y 5.000; especialmente preferidos son pesos equivalentes de hidroxí entre 1.500 y 4.000.

Poliéterpolioles, que tienen pesos equivalentes de hidroxí superiores a 1.500 y están constituidos en un 80 hasta 100% por óxido de propileno, ya no pueden ser preparados de manera inequívocamente definida de acuerdo con la catálisis alcalina normalmente utilizada. Con pesos equivalentes de hidroxí o con longitudes de cadena en aumento aparecen en grado creciente reacciones secundarias, que conducen a la formación de grupos terminales insaturados, tales como grupos aliléter o propeniléter. Con estas reacciones secundarias va aparejada una disminución de la funcionalidad de los poliéterpolioles, lo cual conduce finalmente a que los productos de poliéterpoliol ya no puedan ser utilizados para la preparación de productos espumados con valiosas propiedades tecnológicas.

No obstante, poliéterpolioles amorfos con pesos equivalentes de hidroxí entre 1.500 y 5.000 y elevados contenidos de óxido de propileno, en los cuales se conserva aproximadamente la funcionalidad establecida por la molécula del iniciador, se pueden preparar con diferentes catalizadores organometálicos o metálicos mixtos. Sistemas catalizadores apropiados son, por ejemplo, complejos de cianuros dobles metálicos, cuya constitución y preparación se describen en la memoria de patente alemana 1.667.068.



Poliéterpolioles que pueden ser preparados como molé-  
culas iniciadoras utilizando estos catalizadores y compuestos -  
polihidroxílicos de bajo peso molecular tales como, por ejemplo,  
butendiol-1,4- o tris-hidroxipropoxipropano, contienen incluso  
5 en el caso de pesos equivalentes de hidroxilo en el margen entre  
1.500 y 5.000, sólo pocas moléculas de poliéterpoliol insatura-  
das en posiciones terminales que resultan por reacciones de --  
transposición. Su contenido de componentes insaturados se en -  
cuentra normalmente por debajo de 0,04 m Val de componentes in-  
10 saturados/g. Estos poliéterpolioles, cuyas funcionalidades y pe-  
sos moleculares son definidos esencialmente de modo más inequív-  
co por el tipo y la cantidad de los materiales de partida, se -  
prefieren de modo especial para el procedimiento de acuerdo con  
el invento.

15 Los poliéterpolioles preferidos pueden estar consti-  
tuidos,aparte de por su bloques fundamentales del iniciador, -  
totalmente por óxido de propileno, o pueden consistir en 5 a  
20% en peso de óxido de etileno y 80 a 95% en peso de óxido de  
propileno. En los poliéterpolioles que contienen óxido de eti-  
20 leno, un 10% y más de los grupos hidroxilo en posición terminal  
pueden ser grupos hidroxilo primarios. Para poliéterpolioles  
de peso molecular más elevado, que contienen 5 a 20% en peso  
de óxido de etileno, se prefiere que un 20 a 50% en peso de -  
sus átomos de hidrógeno activos estén presentes como grupos OH  
25 primarios.

Por utilización de los poliéterdioles y poliétertrig-  
les de peso molecular elevado, los materiales espumados prepa-



5 rados de acuerdo con el invento reciben un alto carácter elastó-  
mero. La reticulación de los segmentos elastómeros relativamente  
largos por medio de los agentes de reticulación polifuncionales  
con grupos hidroxí utilizados de acuerdo con el invento, garan-  
tiza no obstante al mismo tiempo una elevada capacidad de los -  
materiales espumados para soportar carga.

10 Los poliéterpolioles utilizados de modo preferido -  
pueden pasar al espumado como componentes puros o en forma de -  
mezclas de diferentes poliéterpolioles. Las mezclas pueden tener  
poliéterpolioles con diferentes funcionalidades, diferentes pe-  
sos moleculares y diferentes contenidos de óxido de etileno. -  
Puede espumarse, por ejemplo, un diol de peso molecular relati-  
vamente alto en mezcla con un triol con peso equivalente de hi-  
droxí más bajo.

15 Los poliéterpolioles a espumar pueden además contener  
disueltos también compuestos de bajo peso molecular con dos o  
más átomos de hidrógeno activos y un peso molecular hasta de -  
750. Ejemplos de tales compuestos, a los que corresponde la mi-  
sión de estabilizar por reticulación en su fase inicial el es -  
20 queleto de espuma polímero que se forma, son glicerina, trimeti-  
lolpropano y sus aductos con óxidos de alcoholeno, tales como -  
óxido de etileno y óxido de propileno, además trietanolamina y  
otros aductos de óxido de propileno y/o óxido de etileno con -  
poliaminas alifáticas o aromáticas.

25 La preparación de los materiales espumados de poliure-  
tano puede efectuarse de acuerdo con el procedimiento del prepó-  
límico o, preferiblemente, de acuerdo con el procedimiento de -



una sola etapa. Según el procedimiento de una sola etapa, la preparación del material espumado puede efectuarse a la temperatura ambiente o a temperatura elevada mezclando los poliisocianatos con los poliéterpolioles descritos, agregándose agua y eventualmente agentes de expansión orgánicos así como eventualmente estabilizadores o emulgentes y además de ello sustancias auxiliares activadoras y los compuestos polihidroxílicos cristalinos de acuerdo con el presente invento.

Como estabilizadores o emulgentes son apropiados compuestos que tienen preferiblemente grupos alcohilsiloxano, tensioactivos, que pueden estar modificados con segmentos de polioxialcoholeno. Compuestos que pueden utilizarse están descritos, por ejemplo, en la memoria de patente británica 1.015.611, en la memoria de patente británica 994.396 o en la memoria de patente británica 983.850, en la DT-OS 2.221.811 o en "Block Copolymers" (copolímeros por bloques) de D.C. Allport y W. H. Janes, Londres, 1.973, página 305.

En calidad de catalizadores pueden utilizarse aminas terciarias, eventualmente en combinación con compuestos metálicos orgánicos. Mientras que las aminas terciarias catalizan preferiblemente la reacción entre agua y grupos isocianato que transcurre con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , los compuestos metálicos orgánicos aceleran principalmente la reacción entre grupos hidroxilo orgánicos e isocianatos. Ejemplos de activadores amínicos son trietilendiamina, dimetiletanolamina, dimetilbencilamina, N-etilmorfolina. Compuestos metálicos orgánicos apropiados, que pueden ser empleados eventualmente en combinación con acti-



vadores amínicos son, por ejemplo, octoato de estaño divalente o dileurato de dibutilestaño. El tipo, la cantidad y la combinación de los activadores a emplear se escogen de manera tal - que se obtengan condiciones de reacción favorables para la técnica del espumado. Las reglas que han de tenerse en cuenta para la acomodación del componente de catalizador son conocidas para el técnico en la materia en la preparación de espumas de poliuretano.

La preparación de los materiales espumados de poliuretano se puede llevar a cabo en moldes cerrados o en moldes abiertos como espuma en bloque. En el espumado en moldes la mezcla de reacción a espumar se incorpora en un molde que consta de metal o de material sintético. En este caso se puede incorporar una cantidad de mezcla de reacción capaz de formar espuma tal que justamente se llene el molde. No obstante puede utilizarse también una mayor cantidad de mezcla capaz de formar espuma. En el espumado en bloque, la mezcla que ha de ser espumada es colocada dentro de un molde de papel abierto estacionario o sobre una cinta transportadora recubierta con papel, que se mueve con velocidad uniforme. Las piezas de espuma moldeadas o piezas de espuma en bloque que han sido terminadas de espumar pueden ser sometidas posteriormente a un tratamiento ulterior, tal como por ejemplo calentamiento por aire caliente o al tratamiento con radiación calorífica o microondas.

El aumento de la dureza de acuerdo con el procedimiento según el invento es especialmente interesante para los sistemas hoy día vendidos bajo los nombres de espuma AR o espuma



en frío, que se caracterizan por una elasticidad elevada pero que, con frecuencia, son demasiado blandos para muchos fines de utilización.

5 En las espumas de poliuretano reticuladas según el procedimiento de acuerdo con el invento, la dureza puede ser aumentada uniformemente de modo porcentual con 25% y con 65% de penetración o la dureza final puede aumentar relativamente de modo más intenso que la dureza inicial. En el último caso el  
10 procedimiento, en comparación con un cuerpo espumado idéntico con la misma densidad aparente pero sin el agente de reticulación de acuerdo con el invento, no sólo aporta un aumento de la dureza sino también un aumento del factor Sac (de la proporción de carga) que es definido como el cociente de las durezas con 65% y 25% de penetración. Las mejoras especificadas  
15 de las propiedades de materiales espumados de poliuretano son especialmente de gran utilidad en los sistemas de espuma que se constituyen a base de poliéterpolioles que contienen óxido de etileno, de elevado peso molecular y poliisocianatos con funcionalidades de 2 y/o mayores de 2. Estos sistemas de espuma  
20 no podían ser reticulados en cualquier elevado grado deseado según los métodos hasta el momento conocidos, si debían evitarse graves desventajas, tales como el carácter de celdas cerradas, mal comportamiento de compresión y estampación, y formación de contracciones. A diferencia de ello, el procedimiento  
25 de acuerdo con el invento ofrece sistemas de espuma elásticos altamente reticulados, cuya capacidad para la formación de espuma no se pierde por auto-fraguado.



Los materiales espumados de acuerdo con el invento pueden encontrar las utilizaciones en sí conocidas, especialmente en el sector del almohadillado y de la tapicería.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento se explicará con mayor detalle todavía, con ayuda de los siguientes ejemplos: los valores indicados en los ejemplos para la dureza y el factor Sac se determinaron según el procedimiento de ensayo de acuerdo con la norma ASTM D 1564 - 64 T.

EJEMPLO 1

10

Una mezcla que consta de:

100,00 partes en peso de un polioxiálcohilentriol iniciado con glicerina, que está constituido en un 84% en peso por óxido de propileno y en un 16% en peso por óxido de etileno, tiene un índice de OH de 35 y en él que se habían incorporado por dispersión 1,5 partes de sorbita;

15

3,00 partes en peso de agua;

20

0,35 partes en peso de trietilendiamina;

2,00 partes en peso de trietanolamina;

1,00 partes en peso de siloxano modificado con poliéter

(obtenible en el comercio por ejemplo como "TEGOSTAB B 3706");

25

5,00 partes en peso de triclorofluorometano;

es llevada a reacción en un recipiente abierto con 51,6 partes



en peso de una mezcla de 67 partes en peso de toluilendiisocianato (T 80) y 33 partes en peso de difenilmetandiisocianato bruto. Resulta un cuerpo espumado de celdas abiertas, que no se contrae, con las siguientes propiedades mecánicas:

|   |                               |                          |
|---|-------------------------------|--------------------------|
| 5 | Densidad                      | - 30,8 g/l               |
|   | Dureza con 25% de penetración | - 15,8 p/cm <sup>2</sup> |
|   | Dureza con 65% de penetración | - 46,5 p/cm <sup>2</sup> |
|   | Factor Sac                    | - 2,93                   |

10 En comparación con ello: Espumados sin compuestos polihidroxílicos cristalinos empleados de acuerdo con el invento

---

a) Una mezcla que tiene la composición antes citada, pero con la diferencia de que en el polioxialcoholentriol no se había incorporado por dispersión nada de sorbita, es hecha reaccionar con 47,5 partes en peso de la mezcla de isocianatos antes mencionada. Resulta un material espumado de celdas abiertas con las siguientes propiedades mecánicas:

|    |                               |                          |
|----|-------------------------------|--------------------------|
| 15 | Densidad                      | - 30,2 g/l               |
|    | Dureza con 25% de penetración | - 10,2 p/cm <sup>2</sup> |
|    | Dureza con 65% de penetración | - 30,0 p/cm <sup>2</sup> |
| 20 | Factor Sac                    | - 2,95                   |

b) Una mezcla que tiene la misma composición que en a), es hecha reaccionar en un recipiente abierto con 51,5 partes en peso de la mezcla de isocianatos que antes se ha mencionado. La mezcla de reacción que pasa al espumado contiene por consiguiente un exceso de 12% en moles de grupos isocianato, referido a los grupos que reaccionan con isocianato, existentes -

25



en la mezcla. Resulta un cuerpo espumado de celdas cerradas, que se contrae intenseamente durante el almacenamiento.

c) Se mezclan

100,00 partes en peso del poliéterpoliol antes mencionado;

4,50 partes en peso de una solución de 1,5 partes en peso de sorbita en 3,0 partes en peso de agua;

0,35 partes en peso de trietilendiamina;

2,00 partes en peso de trietanolamina;

1,00 partes en peso del siloxano modificado con poliéter que antes se ha mencionado;

5,00 partes en peso de triclorofluorometano;

inmediatamente se lleva a reacción en un recipiente abierto con 51,5 partes en peso de la mezcla de isocianatos antes mencionada. Resulta un cuerpo espumado de celdas cerradas, que se contrae durante el almacenamiento. Si la estructura celular cerrada del cuerpo espumado es rota mecánicamente 10 minutos después de su preparación, éste manifiesta las siguientes propiedades mecánicas:

|                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| Densidad                      | - 31,0 g/l               |
| Dureza con 25% de penetración | - 15,4 p/cm <sup>2</sup> |
| Dureza con 65% de penetración | - 47,5 p/cm <sup>2</sup> |
| Factor Sac                    | - 3,1                    |

d) Una mezcla, que tiene la misma composición que en a), pero con la diferencia de que se añaden 2 partes en peso más de trietanolamina, es hecha reaccionar en un recipien



te abierto con 51,6 partes en peso de la mezcla de isoocianatos antes mencionada. Se obtiene un material espumado de celdas cerradas. Si éste es comprimido mecánicamente antes del comienzo de la contracción, manifiesta las siguientes propiedades mecánicas:

5

|                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| Densidad                      | - 32,0 g/l               |
| Dureza con 25% de penetración | - 15,6 p/cm <sup>2</sup> |
| Dureza con 65% de penetración | - 46,6 p/cm <sup>2</sup> |
| Factor Sac                    | - 3,0                    |

10

A partir de la comparación de los cuerpos espumados preparados de acuerdo con los datos de este ejemplo, se deduce que el aumento de dureza puede ser logrado tanto con agentes de reticulación solubles como también con una solución del agente de reticulación cristalino. No obstante, sólo resulta un cuerpo espumado con elevado grado de reticulación y con celdas abiertas, si de acuerdo con el procedimiento según el invento el agente de reticulación cristalino se incorpore en forma de fase sólida disperse en la mezcla de reacción capaz de ser espumada. Además de ello, del ejemplo comparativo b) se puede deducir que la ventaja lograda según el procedimiento de acuerdo con el invento no puede ser atribuida al aumento del contenido de isocianato.

15

20

#### EJEMPLO 2

Una mezcla que consta de:

25

60,00 partes en peso de un polioxialcohilentriol iniciado con glicerina, que está constituido en en 84% en peso por óxido de propileno y -



en un 16% en peso por óxido de etileno y que tiene un índice de OH de 35;

15,0 partes en peso de una dispersión de 1,5 partes en peso de sorbita en el poliéter antes mencionado, que había sido preparado de acuerdo con la receta del Ejemplo 5;

40,0 partes en peso de un polioxialcoholentriol iniciado con glicerina, que está constituido en un 92% en peso por óxido de propileno y en un 8% en peso por óxido de etileno y tiene un índice de OH de 21,5;

3,0 partes en peso de agua;

2,0 partes en peso de trietanolamina;

0,5 partes en peso de trietilendiamina

1,0 partes en peso de polisiloxano modificado con poliéter (obtenible en el comercio, por ejemplo, bajo la designación "TEGOSTAB B 3706");

5,0 partes en peso de triclorofluorometano,

es llevada a reacción con 50,2 partes en peso de una mezcla de 67 partes en peso de toluilendiisocianato (mezcla de 80% de isómero 2,4 y 20% de isómero 2,6) y 33 partes en peso de difenilmendiisocianato bruto. Resulta un cuerpo espumado con las siguientes propiedades mecánicas:

|    |                               |                          |
|----|-------------------------------|--------------------------|
|    | Densidad                      | - 30,0 g/l               |
| 25 | Dureza con 25% de penetración | - 10,0 p/cm <sup>2</sup> |
|    | Dureza con 65% de penetración | - 30,2 p/cm <sup>2</sup> |
|    | Factor Sac                    | - 3,0                    |



EJEMPLO COMPARATIVO

Una mezcla con la composición antes mencionada, pero que no contiene nada de sorbita y sólo 0,35 partes en peso de trietilendiamina, es llevada a reacción en un recipiente abierto con 46,1 partes en peso de la mezcla de isocianatos antes mencionada. Se obtiene un cuerpo espumado con las siguientes propiedades mecánicas:

|    |                               |                        |
|----|-------------------------------|------------------------|
|    | Densidad                      | - 31,4 g/l             |
|    | Dureza con 25% de penetración | - 8 p/cm <sup>2</sup>  |
| 10 | Dureza con 65% de penetración | - 23 p/cm <sup>2</sup> |
|    | Factor Sac                    | - 2,9                  |

La comparación de las propiedades mecánicas de los dos cuerpos espumados manifiesta con claridad que mediante la reticulación adicional con sorbita se aumenta la dureza del material espumado. Si en lugar del agente de reticulación cristalino se incorpora la misma cantidad molar de grupos hidroxilo en forma de un agente de reticulación trifuncional soluble tal como, por ejemplo, trietanolamina o glicerina, resulta un cuerpo espumado de celdas cerradas que al enfriar manifiesta una contracción desde moderada hasta intensa.

EJEMPLO 3

Una mezcla que consta de:

82,00 partes en peso de un polioxialcohilentriol iniciado con glicerina, que está constituido en un 95% en peso por óxido de propileno y en un



5 5% en peso por óxido de etileno y tiene un índice de OH de 48;

20,00 partes en peso de una dispersión, preparada según el Ejemplo 6, de 2,0 partes en peso de trimetilolmelamina en 18 partes en peso del polioliol antes mencionado;

4,05 partes en peso de agua;

3,00 partes en peso de triclorofluorometano;

0,80 partes en peso de polisiloxano modificado con poliéster (obtenible en el comercio, por ejemplo bajo la designación "TEGOSTAB B 2370");

0,27 partes en peso de octoato de estaño divalente;

0,10 partes en peso de dimetiletanolamina;

0,04 partes en peso de N-etilmorfolina;

15 es mezclada intensamente y llevada a reacción en un recipiente abierto con 53,5 partes en peso de una mezcla de 80% en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20% en peso de 2,6-toluilendiisocianato. Resulta un cuerpo espumado con las siguientes propiedades mecánicas:

20

|                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| Densidad                      | - 23,6 g/l               |
| Dureza con 25% de penetración | - 40 p/cm <sup>2</sup>   |
| Dureza con 40% de penetración | - 43,5 p/cm <sup>2</sup> |
| Dureza con 65% de penetración | - 77 p/cm <sup>2</sup>   |
| Porosidad                     | - 8,5                    |
| 25 Factor Sac                 | - 2,0                    |

#### EJEMPLO COMPARATIVO

a) Una espuma, preparada a partir de la mezcla antes -



mencionada, pero que no contiene nada de trimetilolmelamina, y 51,5 partes en peso del toluilendiisocianato antes mencionado, posee las siguientes propiedades mecánicas:

|   |                               |                          |
|---|-------------------------------|--------------------------|
|   | Densidad                      | - 23,5 g/l               |
| 5 | Dureza con 25% de penetración | - 30 p/cm <sup>2</sup>   |
|   | Dureza con 40% de penetración | - 32,5 p/cm <sup>2</sup> |
|   | Dureza con 65% de penetración | - 61 p/cm <sup>2</sup>   |
|   | Porosidad                     | - 7,6                    |
|   | Factor Sac                    | - 2,05                   |

10 b) Una espuma, preparada a partir de la mezcla antes mencionada, en la cual están contenidas sin embargo 1,4 partes en peso de trietanolamina en lugar de 2 partes en peso de trimetilolmelamina, así como 51,5 partes en peso de toluilendiisocianato antes mencionado, estaba muy cerrada y manifestaba una ligera contracción al enfriar. Su porosidad era  
15 de 150 mm.

Los índices de porosidad indicados en este ejemplo son los valores para la presión estática en mm de columna de agua que se forma cuando mediante una tobera o boquilla apoyada directamente sobre el cuerpo espumado se comprime aire a  
20 través de una capa de espuma de 5 cm de altura. Índices de porosidad más elevados significan por consiguiente menor permeabilidad al aire. Una descripción exacta del método de medición está indicada, por ejemplo, en la publicación "Goldschmidt  
25 informiert" (Golschmidt informa) 3/70, N° 12, página 20.

A partir de la comparación de los materiales espumados de este ejemplo se deduce que mediante la incorporación



según el invento del agente de reticulación, la dureza de la espuma se aumenta claramente al tiempo que se mantiene constante la densidad. En tal caso disminuye sólo ligeramente el carácter de celdas abiertas de los materiales espumados, mientras que éste disminuye intenseamente al incorporar la cantidad equimolar, referida a grupos hidroxil capaces de reaccionar, de un agente de reticulación soluble.

#### EJEMPLO 4

Una mezcla que consta de:

- 10            87,25 partes en peso de un polioxialcohilentriol iniciado con glicerina que está constituido en un 83% en peso por óxido de propileno y en un 17% en peso por óxido de etileno y tiene un índice de OH de 28;
- 15            15,00 partes en peso de una dispersión, preparada de acuerdo con el Ejemplo 7, que contiene 10% en peso de sorbita y 4,5% en peso de agua en el mismo poliol como agente dispersante;
- 20            2,33 partes en peso de agua;
- 2,00 partes en peso de trietanolamina;
- 0,33 partes en peso de trietilendiamina;
- 1,00 partes en peso de polisiloxano modificado con poliéter (obtenible en el comercio, por ejemplo, bajo la designación "TEGOSTAB B 3705");
- 25



5,00 partes en peso de triclorofluorometano;  
es mezclada intenseamente y es llevada a reacción en un reci-  
piente abierto con 52,5 partes en peso de una solución de to-  
luilendiisocianato trimerizado en toluilendiisocianato que -  
5 tiene un índice de NCO de 39. Se obtiene un cuerpo espumado  
con celdas abiertas que no se contrae, con las siguientes pro-  
piedades mecánicas:

|    |                               |                        |
|----|-------------------------------|------------------------|
|    | Densidad                      | - 32 g/l               |
|    | Dureza con 25% de penetración | - 17 p/cm <sup>2</sup> |
| 10 | Dureza con 65% de penetración | - 58 p/cm <sup>2</sup> |
|    | Factor Sac                    | - 3,4                  |

#### EJEMPLO COMPARATIVO

a) Una mezcla con la composición antes mencionada, pero  
sin edición de sorbita, es hecha reaccionar en un re-  
15 cipiente abierto con 48 partes en peso del poliisocianato an-  
tes mencionado. Resulta un cuerpo espumado con las siguientes  
propiedades mecánicas:

|    |                               |                          |
|----|-------------------------------|--------------------------|
|    | Densidad                      | - 32,5 g/l               |
|    | Dureza con 25% de penetración | - 9,0 p/cm <sup>2</sup>  |
| 20 | Dureza con 65% de penetración | - 28,5 p/cm <sup>2</sup> |
|    | Factor Sac                    | - 3,1                    |

b) Una mezcla con la composición antes mencionada, pero  
con la diferencia de que en lugar de sorbita se agre-  
gan 1,5 partes en peso de glicerina, es hecha reaccionar como  
25 anteriormente con 52,5 partes en peso del poliisocianato antes  
mencionado. Se obtiene un cuerpo espumado parcialmente cerra-



do, que se envuelve en bolsas por las superficies laterales al enfriar. Si un cuerpo espumado preparado de modo análogo es comprimido mecánicamente antes del comienzo de la envoltura en bolsas, ésta manifiesta las siguientes propiedades mecánicas:

5

|                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| Densidad                      | - 32,0 g/l               |
| Dureza con 25% de penetración | - 15,0 p/cm <sup>2</sup> |
| Dureza con 65% de penetración | - 49,5 p/cm <sup>2</sup> |
| Factor Sac                    | - 3,1                    |

10

La comparación de los cuerpos espumados de este ejemplo muestra con claridad que la dureza puede ser aumentada intensamente mediante el procedimiento de reticulación de acuerdo con el invento. En tal caso permanece existente el carácter de celdas abiertas de las espumas. La adición de una cantidad molar aproximadamente igual de grupos hidroxilo de un agente de reticulación soluble, aporta un menor aumento de la dureza y conduce además de ello a cuerpos de espumas cerradas.

15

En los siguientes ejemplos se describe la preparación de dispersiones de los compuestos polihidroxílicos cristalinos en poliéterpolioles:

20

5) Una mezcla, que consta de:

89 partes en peso de un polioxialcoholentriol iniciado con glicerina, que está constituido en un 84% en peso por óxido de propileno y en un 10% en peso por óxido de etileno y tiene un índice de OH de 35;

25



10 partes en peso de sorbita; y

1 parte en peso de 1,3,5,7-tetrametil-tetra-lauroilpropil-  
ciclotetrasiloxano;

5 es calentada a 120°C, agitando con intensas fuerzas de ci-  
zallamiento. Al enfriar rápidamente la emulsión formada, se  
obtiene una dispersión relativamente estable de la sorbita  
en el poliéterpoliol. El punto de fusión de la fase disper-  
sa se encuentra en 91°C.

6) Una mezcla que consta de:

10 89 partes en peso de un polioxialcoholentriol iniciado con  
glicerina, que está constituido en un 95%  
en peso por óxido de propileno y en un 5%  
en peso por óxido de etileno y tiene un -  
índice de OH de 48;

15 10 partes en peso de trimetilolmelamina; y

1 parte en peso del emulgente mencionado en 5);

es introducida en un molino de bolas y es molida durante  
24 horas a la temperatura ambiente. Se obtiene una disper-  
sión estable durante varias semanas del derivado de metila-  
mina en el poliéterpoliol. El punto de fusión de la fase  
20 dispersa se encuentra en 137°C.

7) En 85 partes en peso del poliéterpoliol mencionado en el  
Ejemplo 4 se incorpora, agitando con intensas fuerzas de  
cizallamiento, una solución de 10 partes en peso de sorbi-  
ta en 4,5 partes en peso de agua y 0,5 partes en peso del  
25 emulgente mencionado en el Ejemplo 5). La sorbita precipi-



ta en forma finamente dispersa. La dispersión muy estable tiene 24 horas después de la preparación, según el análisis de DT, un punto de estabilidad a 50 hasta 60°C que sube a 87°C en el transcurso de 5 días.

5

8) Una mezcla, que consta de:

75 partes en peso del polioxialcohilentriol mencionado en el Ejemplo 5); y

25 partes en peso de sorbita;

10

es añadida a un molino de bolas cargado con bolas de acero y es molida durante 24 horas a la temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión estable que tiene a 25°C una viscosidad de 8.000 cP. El punto de fusión de la fase dispersa se encuentra en 94°C.

#### EJEMPLO 9

15

Una cantidad seis veces mayor de una mezcla que consta de:

94,0 partes en peso del polioxialcohilentriol mencionado en el Ejemplo 1;

8,0 partes en peso de la dispersión preparada de acuerdo con el Ejemplo 8;

20

3,0 partes en peso de agua;

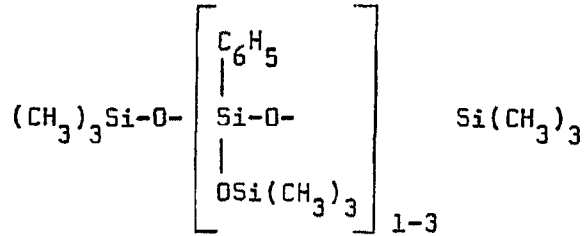
2,0 partes en peso de trietanolamina;

0,6 partes en peso de trietilendiamina;

0,4 partes en peso de dimetiletanolamina;

25

1,0 partes en peso de metilfenilsiloxano de la fórmula general



5 (obtenible en el comercio por ejemplo bajo la designación "DD 3043"), es mezclada intensamente con 54,5 partes en peso del poliisocianato mencionado en el Ejemplo 4, y se hace reaccionar en un molde metálico cerrado previamente calentado a 45°C, que tiene un volumen de 20 litros. Se obtiene un cuerpo espumado de celdas abiertas con las siguientes propiedades mecánicas:

10 cas:

|    |                                 |                          |
|----|---------------------------------|--------------------------|
|    | Densidad                        | - 46 g/l                 |
|    | Dureza con 25% de penetración   | - 41 p/cm <sup>2</sup>   |
|    | Dureza con 65% de penetración   | -110 p/cm <sup>2</sup>   |
|    | Factor Sac                      | - 2,7                    |
| 15 | Disminución por compresión(75%) | - 9,7 %                  |
|    | Alargamiento a la rotura        | - 90 %                   |
|    | Resistencia a la tracción       | - 1,7 kp/cm <sup>2</sup> |
|    | Elasticidad por rebote          | - 61 %                   |

EJEMPLO COMPARATIVO

20 a) Una mezcla con la composición precedente, pero sin adición del agente de reticulación de acuerdo con el invento, es hecha reaccionar en un molde metálico con 48,3 partes en peso del poliisocianato mencionado en el Ejemplo 4, del mismo modo que antes se ha descrito. Se obtiene un cuerpo



espumado de celdas abiertas con las siguientes propiedades mecánicas:

|    |                                  |                          |
|----|----------------------------------|--------------------------|
|    | Densidad                         | - 40,6 g/l               |
|    | Dureza con 25% de penetración    | - 25 p/cm <sup>2</sup>   |
| 5  | Dureza con 65% de penetración    | - 67 p/cm <sup>2</sup>   |
|    | Factor Sac                       | - 2,7                    |
|    | Disminución por compresión (75%) | - 7 %                    |
|    | Alargamiento a la rotura         | - 110 %                  |
|    | Resistencia a la tracción        | - 1,5 kp/cm <sup>2</sup> |
| 10 | Elasticidad por rebote           | - 67 %                   |

b) Una mezcla con la composición antes mencionada, más sin adición del agente de reticulación de acuerdo con el invento, pero con 2 partes en peso adicionales de glicerina, es llevada a reacción en un molde metálico, previamente calentado a 45°C, con 54,5 partes en peso del poliisocianato precedentemente mencionado, del mismo modo que antes se describe. Resulta un cuerpo espumado con celdas cerradas, que al abrir el molde estalla y se disgrega a causa de su elevada presión interna.

20

#### EJEMPLO 10

Una cantidad siete veces mayor de una mezcla que consta de:

95,2 partes en peso del polirol mencionado en el Ejemplo 1;

25

8,0 partes en peso de una dispersión preparada de modo análogo al Ejemplo 8, que contiene 16,7 %



5 en peso de sacarosa; 7,8 % en peso de sorbita y 15% en peso de agua en 60,5 % en peso de un polioxialcoholentriol, que está constituido en un 91% en peso por óxido de propileno y en un 9% en peso por óxido de etileno y tiene un índice de OH de 46;

1,6 partes en peso de agua;  
2,0 partes en peso de trietanolamina;  
0,8 partes en peso de trietilendiamina;  
10 0,3 partes en peso de dimetiletanolamina;  
0,4 partes en peso de metilfenilsiloxano de la fórmula de acuerdo con el Ejemplo 9 (obtenible en el comercio por ejemplo bajo la designación "DD 3.043");

15 10,0 partes en peso de triclorofluorometano;  
es llevada a reacción con 50,2 partes en peso de una mezcla de 60% en peso de toluilendiisocianato (mezcla de 80% de isómero 2,4 y 20% de isómero 2,6) y 40% en peso de difenilmetandiisocianato bruto en un útil de moldeo revestido con resina epoxídica, previamente calentado a 40°C, que posee un volumen de 24 litros. Se obtiene un cuerpo espumado con celdas abiertas con una densidad aparente de 41,2 g/l. Su dureza con 40% de penetración es mayor en alrededor de 42% que la de un cuerpo espumado con la misma densidad aparente, que había sido  
20  
25  
preparado de acuerdo con la anterior receta pero sin añadirse el agente de reticulación de acuerdo con el invento, y correspondientemente con sólo 44,5 partes en peso de la mezcla



de isocianatos antes mencionada.

Si en lugar del agente de reticulación de acuerdo con el invento se incorporan en la anterior formulación 2,6 partes en peso más de trietanolamina resulta un cuerpo espumado con celdas cerradas que se rasga y rompe interiormente al abrir el molde.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de materiales espumados que tienen grupos de uretano, reticulados, elásticos y con celdas abiertas, a partir de polioles que contienen átomos de hidrógeno activos, especialmente poliéterpolioles, con pesos equivalentes de hidroxí de 700 a 5.000, poliisocianatos, agua y catalizadores así como eventualmente agentes de expansión orgánicos y emulgentes o estabilizadores y agentes de reticulación líquidos y/o sólidos, solubles en los polioles empleados, que tienen eventualmente por lo menos tres átomos de hidrógeno activos, caracterizado porque en calidad de agentes de reticulación se emplean compuestos polihidroxílicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, heteroalifáticos o arilalifáticos, cristalinos, sólo poco solubles o insolubles a la temperatura ambiente en los polioles a espumar, que tienen tres o más grupos hidroxí y funden en un margen de temperaturas de 60 a 160°C, en cantidades de 0,1 a 5,0 pesos equivalentes de hidroxí por un peso equiva-





lente de hidroxí del poliol que pasa al espumado.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos polihidroxílicos se utilizan los que tienen grupos hidroxí primarios y/o secundarios.

5

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de compuestos polihidroxílicos se utilizan los que tienen 3 a 8 grupos hidroxí primarios o secundarios.

10

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan compuestos polihidroxílicos en un margen de fusión de 80 a 130°C.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los agentes de reticulación cristalinos polifuncionales con grupos hidroxí, se emplean en cantidades de 0,2 a 3,0 pesos equivalentes de hidroxí por un peso equivalente de hidroxí del poliol que pasa al espumado.

15

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los agentes de reticulación cristalinos, polifuncionales con grupos hidroxí, son dispersados en los polioles utilizados para el espumado.

20

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de agentes de reticulación cristalinos polifuncionales con grupos hidroxí se utilizan sorbita, trimetilolmelamina o hexametilmelamina, glucosa y sus derivados, sacarosa y sus derivados, o eritrita.

25

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIA-



LES ESPUMADOS QUE TIENEN GRUPOS DE URETANO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAR. 1975

*Juan*

*[Handwritten mark]*