

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A2
	21	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	11.4.75	

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
460.441	12.4.74	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C08G	

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 416.044 por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICIÓN DE ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE.

71 SOLICITANTE (S)
EURANE EUROPEENNE DU POLYURETHANE, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
9 rue Wéber. PARIS 16ème, FRANCIA.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a composiciones de espumas
celulares flexibles y en especial a composiciones de espumas
celulares flexibles a base de poliuretano, así como a proce-
5 dimientos para su preparación. Más particularmente, esta in-
vención se refiere a la preparación de composiciones de espu-
mas celulares flexibles a base de poliuretano en presencia
de una cantidad suficiente de un catalizador de trimerización
de isocianato.

10 La preparación de composiciones de espumas flexibles
a base de poliuretano y de gran resiliencia, implica por lo
general la reacción de un poliéter-poliol o un poliéster-po-
liol, agua, un agente reticulante, un catalizador amínico,
un agente tensoactivo y un poli-isocianato orgánico, seguido
15 del curado del producto espumado. Para la preparación de estas
espumas, es esencial imponer estrechamente las relaciones
estequiométricas, es decir, que como máximo solo se empleen
cantidades ligeramente en exceso sobre los requisitos este-
quiométricos de poli-isocianato orgánico. En otras palabras,
debe emplearse un índice de isocianato de 100 a 115 aproxima-
20 damente para la preparación de estas espumas flexibles de
gran resiliencia.

 Además, en la preparación de estas espumas flexibles
de gran resiliencia, son necesarios los isocianatos polimé-
ricos y agentes adicionales para comunicar propiedades re-
25 tardantes de la combustión al producto resultante. Así, en
la preparación de estas espumas, es imprescindible controlar
las cantidades de reactivos así como elegir selectivamente
los constituyentes, lo cual reduce las ventajas que ofrecen
estas espumas. Esta invención trata de resolver estas difi-
30 cultades.

1 Esta invención proporciona en general composiciones
de espuma a base de poliuretano, flexibles y de gran resiliencia
que se preparan por reacción de un compuesto orgánico
que contiene como mínimo 2 átomos de hidrógeno activos con
5 un poli-isocianato orgánico, empleando un alto índice de isocianato,
en presencia de una cantidad suficiente de algunos catalizadores de trimerización de isocianatos. Empleando estos
catalizadores en la reacción de uretanos, pueden utilizarse
índices de isocianato que pueden llegar hasta 225 aproximadamente
10 para la preparación de espumas. En virtud del alto índice de isocianato que puede ser empleado, se elimina la necesidad de otros agentes para comunicar propiedades de retraso de la combustión al producto resultante.

15 Para mejor entendimiento de la invención, se detalla a continuación la misma.

La Firma solicitante ha encontrado inesperadamente que cuando se emplean ciertos catalizadores de la trimerización de isocianatos en la preparación de productos de espuma de poliuretano flexibles, pueden utilizarse altos índices de
20 isocianato. Además, la Firma solicitante ha encontrado que la incorporación de estos catalizadores eliminan la necesidad de incorporar isocianatos poliméricos, retardantes de la combustión y similares para comunicar alta resiliencia y buenas características de combustión a estas espumas flexibles. Además,
25 la Firma solicitante ha encontrado que la elección de un índice de isocianato elevado permite evitar la presencia de agentes reticulantes amínicos convencionales. Todas estas ventajas son directamente atribuibles al uso de los catalizadores aquí
definidos. Los catalizadores de trimerización de isocianatos
30 utilizados de acuerdo con el invento se seleccionan entre la

1 trietilendiamina, los productos de adición de un óxido de al-
quileno sobre la trietilendiamina, los productos de adición
de un óxido de alquileno y agua sobre la trietilendiamina, el
diformiato de trietilendiamina y los alcoholatos e hidróxidos
5 de N-benciltrialquilamonio.

Los catalizadores son preferentemente los productos
de adición de un óxido de alquileno o de un óxido de alquile-
no y agua sobre la trietilendiamina. Los óxidos de alquileno
que son adecuados para la preparación de los productos de adi-
10 ción son preferentemente los óxidos de alquileno lineales,
como el óxido de etileno, el óxido de propileno, los óxidos
de butileno y los óxidos de pentileno. Sin embargo, resulta
igualmente posible seleccionar óxidos alicíclicos, como el
óxido de ciclopentileno, el óxido de ciclohexileno y similares,
15 aunque estos no se prefieran. Además, se puede igualmente se-
leccionar un óxido de alquileno substituido, como el óxido
de estireno. Sin embargo, el óxido de alquileno es preferen-
temente el óxido de propileno. Estos productos de adición de
un óxido de alquileno y agua se preparan por lo general por
20 reacción de cantidades sensiblemente equimoleculares de trie-
tilendiamina, de óxido de alquileno y eventualmente de agua,
a una temperatura de aproximadamente 10 a 80°C durante aproxi-
madamente 5 minutos a 2 horas bajo una presión que varia desde
la presión atmosférica hasta 3,5 kg por cm² medida en manóme-
25 tro. Resulta posible aplicar uno cualquiera de los modos de
reacción clásicos y, por ejemplo:

(1) se hace reaccionar la trietilendiamina y el óxido
de alquileno bajo presión atmosférica o bajo una presión ele-
vada durante aproximadamente 15-60 minutos y preferentemente
30 entre 15 y 30 minutos a una temperatura de aproximadamente

1 de 10 a 35°C y preferentemente de 20 a 30°C, y luego, si se
desea, se añade agua que se hace reaccionar a una temperatura
de aproximadamente 25 a 80°C y preferentemente de 40 a 60°C
durante aproximadamente 10 a 60 minutos y preferentemente
5 entre aproximadamente 15 y 40 minutos;

(2) se añade agua a la trietilendiamina y luego se añade
óxido de alquileo, siendo las condiciones de reacción idénticas
a las definidas anteriormente, o bien

(3) simultánea, pero separadamente, se añade el óxido
10 de alquileo y eventualmente el agua a la trietilendiamina
con la cual reaccionan a una temperatura de aproximadamente
10 a 80°C y preferentemente entre 20 y 60°C durante aproximadamente
5-60 minutos y de preferencia entre 15 y 40 minutos. Por lo general,
la relación molar de la trietilendiamina, del óxido de alquileo y
15 agua varía de 1:1:0 a 1:2:2, respectivamente. Otros catalizadores
adecuados para los fines del invento son el diformiato de dietil-
entriamina y los alcoholatos e hidróxidos de N-benciltrialquilamonio.
Por lo general, la parte alquímica y la parte alcoholato de estos
20 compuestos tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de dichos
compuestos son el hidróxido de N-benciltrimetilamonio, el metilato
de N-benciltrimetilamonio, el etilato de N-benciltrimetilamonio,
el propilato de N-benciltrimetilamonio, el hidróxido de N-bencil-
trietilamonio, el metilato de N-benciltrietilamonio, el pro-
25 pilato de N-benciltrietilamonio, el butilato de N-benciltrietil-
amonio, el metilato y el hidróxido de N-bencildimetiletilamonio,
el metilato y el hidróxido de N-benciltripropilamonio, el propilato
de N-benciltripropilamonio y el butilato y el
30 hidróxido de N-benciltributilamonio.

1 Para preparar una espuma en presencia de estos cata-
lizadores, se utilizan corrientemente de 0,05 a 10 partes
aproximadamente en peso de catalizador por 100 partes en peso
de polioli. Preferentemente, se toman de 0,1 a 5 partes aproxi-
5 madamente en peso de catalizador por 100 partes en peso de
polioli.

Las espumas a base de poliuretano obtenidas de acuer-
do con el invento comprenden por lo general el producto de
reacción de un compuesto orgánico que incluye por lo menos
10 2 átomos de hidrógeno activo, como un poliéster, una polies-
teramina, una amida o un poliéter de radicales hidroxilos
terminales, con un poliisocianato orgánico.

En general, puede emplearse aquí cualquier compuesto
orgánico que contenga como mínimo 2 átomos de hidrógeno activo
15 para la reacción con el poli-isocianato con miras a la for-
mación de una espuma de poliuretano flexible de gran resi-
liencia. Son ejemplos de compuestos orgánicos adecuados que
contienen por lo menos 2 átomos de hidrógeno activo el aceite
de ricino, los poliésteres hidroxilados, los polioles polial-
20 quilen poliéter, los poliuretanos de radicales hidroxilo ter-
minales, los politioéteres polihidroxilados, los productos
de adición de un óxido de alquilen sobre los ácidos del
fósforo, los poliacetales, los polioles alifáticos y sus
mezclas.

25 Cualquier poliéster hidroxilado adecuado puede ser
utilizado tal como se obtiene por ejemplo, a partir de ácidos
policarboxílicos y alcoholes polihidroxilados. Puede utilizarse
cualquier ácido policarboxílico adecuado, como ácido oxálico,
ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adí-
30 pico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido

1 sebácico, ácido brasílico, ácido tápsico, ácido maleico, áci-
do fumárico, ácido glutacónico, ácido α -hidromucónico, ácido
2 β -hidromucónico, ácido α -butil- α -etilglutárico, ácido α, β -
dietsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido
5 hemimelítico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Puede uti-
lizarse cualquier alcohol polihidroxiado adecuado, tanto
alifático como aromático, como etilenglicol, 1,3-propilen-
glicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilen-
glicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,4-pentanodiol,
10 1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, glicerol,
1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, hexano-1,2,6-
triol, α -metilglucosido, pent_eeritritol y sorbitol. Por
"alcohol polihidroxiado", se entienden igualmente los com-
puestos que se derivan del fenol como el 2-2-(4,4'-hidroxi-
15 fenil)propano comúnmente conocido por Bifenol A.

Puede utilizarse cualquier polialquilen-poliéter-po-
liol adecuado, como el producto de polimerización de un óxido
de alquileno o de una mezcla de óxidos de alquileno con un
alcohol polihidroxiado. Puede utilizarse cualquier alcohol
20 polihidroxiado adecuado, como los descritos anteriormente
para uso en la preparación de los poliésteres con radicales
hidroxilo. Puede emplearse cualquier óxido de alquileno ade-
cuado, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de
butileno, óxido de amileno, así como los copolímeros hetéri-
25 cos o de bloque de estos óxidos. Los polialquilen-poliéter-
polioles pueden ser preparados a partir de otros compuestos
tales como el tetrahidrofurano y los copolímeros de un óxido
de alquileno con el tetrahidrofurano; epihalohidrinás, como
epiclorhidrina, así como los óxidos de aralquileno, como el
30 óxido de estireno. Los polialquilen-poliéter-polioles pueden

1 contener radicales hidroxilos primarios o secundarios y pre-
ferentemente son poliéteres preparados a partir de óxidos de
alquileo conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono, como po-
5 lietilen-éter-glicoles, polipropilen-éter-glicoles y poli-
butilen-éter-glicoles. Los polialquilen-poliéter-polióles
pueden ser preparados por cualquier procedimiento conocido,
como el descrito por Wurtz en 1859 o en Encyclopedia of
Chemical Technology, Volumen 7, páginas 257 a 262, Inters-
cience Publishers, Inc. (1951) o el de la patente de los
10 Estados Unidos de América No. 1.922.459.

Los poliéter-polióles típicos incluyen el polioxieti-
lenglicol, polioxipropilenglicol, polioxibutilenglicol, poli-
tetrametilenglicol, copolímeros de bloque, por ejemplo com-
binaciones de polioxipropilenglicoles y polioxietilenglicoles,
15 poli-1,2-oxibutilenglicoles y polioxietilenglicoles y poli-
1,4-oxibutilenglicoles y polioxietilenglicoles y glicoles co-
poliméricos estadísticos preparados a partir de mezclas o
por adición consecutiva de dos o más óxidos de alquileo.
También pueden emplearse los productos de adición de los com-
20 puestos anteriores con trimetilolpropano, glicerina y hexano-
triol, así como los productos de adición polioxipropilénicos
de polióles superiores, como pentaeritritol y sorbitol. Los
poliéter-polióles generalmente tienen un peso equivalente
medio del orden de 150 a 5000 y preferentemente del orden
25 de 200 a 2500. Los polioxipropilenglicoles con pesos mole-
culares de 400 a 2500 aproximadamente, correspondientes a
unos pesos equivalentes de 200 a 1250 aproximadamente y sus
mezclas son especialmente útiles como polióles. Además, para
la preparación de poliuretano son adecuadas las mezclas de
30 poliíoles, como las mezclas de poliíoles poliéter de alto peso

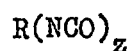
1 molecular con polioles poliéter o polioles monómeros de peso
 molecular más bajo.

 Puede emplearse cualquier politioéter polihidroxiado
 adecuado como, por ejemplo, el producto de condensación de
5 tiodiglicol o el producto de reacción de un alcohol dihidroxi-
 lado, como se describe anteriormente en la preparación de
 los poliésteres hidroxiados, con cualquier otro tioétergli-
 col adecuado.

 El poliéster hidroxiado también puede ser una poliés-
10 ter-amida como la obtenida por inclusión de alguna amina o
 aminoalcohol a los reactivos para la preparación de los po-
 liésteres. Así, pueden obtenerse poliéster-amidas por conden-
 sación de un aminoalcohol, como etanolamina, con los ácidos
 policarboxílicos antes citados o pueden prepararse utilizando
15 los mismos componentes que forman el poliéster hidroxiado,
 siendo solo una parte de los componentes una diamina, como
 etilendiamina.

 Los productos de adición de un óxido de alquileo sobre
 los ácidos del fósforo que son adecuados para los fines del
20 invento son principalmente los productos de adición neutros
 obtenidos a partir de los óxidos de alquileo descritos an-
 teriormente para la preparación de los polialquilen-poliéter-
 polioles.

 Los poliisocianatos orgánicos que se utilizan venta-
25 josamente para la presente invención pueden representarse por
 la fórmula:



 donde R representa un radical orgánico polivalente selecciona-
 do entre los radicales alifáticos, aromáticos, aralquilo y
30 alquilarilo así como sus mezclas y z es un número entero co-

1 rrespondiente al número de valencia de R y por lo menos vale
2. Son representativos de los poli-isocianatos orgánicos con-
siderados aquí, por ejemplo, los di-isocianatos aromáticos,
como 2,4-toluen-di-isocianato, 2,6-toluen-di-isocianato, las
5 mezclas de 2,4-toluen-di-isocianato y de 2,6-toluen-di-iso-
cianato, toluen-di-isocianato crudo, metilen-difenil-di-iso-
cianato crudo y similares; los tri-isocianatos aromáticos
como tri(4-isocianatofenil)metano, 2,4,6-toluen-tri-isociana-
to; los tetraisocianatos aromáticos, como 4,4'-dimetil-difenil-
10 metano-2,2',5,5'-tetraisocianato y similares; los poliisociana-
tos alquilarilicos como xililen-di-isocianato; los poliisocia-
natos alifáticos como hexametilen-1,6-di-isocianato; éster
metílico de di-isocianato de lisina y similares, así como
sus mezclas. Otros poli-isocianatos orgánicos son principal-
15 mente los polimetilen-poli-fenilisocianatos, metilen-difenil-
isocianato hidrogenado, m-fenilen-di-isocianato, naftilen-1,5-
di-isocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-
4,4'-di-isocianato, 4,4'-bifenilen-di-isocianato, 3,3'-dime-
toxi-4,4'-bifenil-di-isocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-di-
20 isocianato y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-di-isocianato.

Estos poli-isocianatos se preparan de forma clásica,
por ejemplo por fosgenación de la correspondiente amina orgá-
nica.

25 Todavía otra clase de poli-isocianatos orgánicos ade-
cuados para los fines de la invención comprenden los compues-
tos llamados "cuasi-prepolímeros". Estos cuasi-prepolímeros
se preparan por reacción de un exceso de poli-isocianato or-
gánico o de una mezcla de poli-isocianatos orgánicos con una
pequeña cantidad de un compuesto conteniendo hidrógeno acti-
30 vo, como se define en el ensayo convencional de Zerewitinoff,

1 descrito por Kohler en J. Am. Chem. Soc., 49, 3.181 (1927).
Estos compuestos y los procedimientos para prepararlos son
convencionales. El empleo de un compuesto que contiene hidró-
geno activo específico no es crítico y, por el contrario, es
5 posible seleccionar uno cualquiera de estos compuestos adecua-
dos para la formación de un cuasi-prepolímero. En general,
los cuasi-prepolímeros se preparan por reacción de un poli-
isocianato orgánico con una cantidad inferior a la estequio-
métrica, calculada sobre el peso del isocianato, del compues-
to que contiene hidrógeno activo. Los compuestos que contienen
10 hidrógeno activo adecuados son los descritos anteriormente.

Para los fines del invento, se prefiere utilizar como
isocianato el toluen-di-isocianato crudo, una mezcla 80:20 en
peso de 2,4-toluen-di-isocianato y 2,6-toluen-di-isocianato,
15 polimetilen-polifenil-poli-isocianato, metilen-di(feniliso-
cianato) crudo o una mezcla de dichos compuestos.

De acuerdo con la invención, se emplea un poliisociana-
to con un índice de isocianato comprendido aproximadamente
entre 130 y 225 y preferentemente entre aproximadamente 160
20 y 200. Para los fines del invento se entiende por "índice de
isocianato", la cantidad real de isocianato utilizada dividi-
da por la cantidad estequiométrica requerida de isocianato,
y luego multiplicada por 100. Véase Handbook of Foamed Plastics,
de Bender, Lake Publishing Corp., Libertyville, Illinois (1965).
25 Otra ventaja importante de la invención es que, cuando se ope-
ra a estos altos índices, no es necesario emplear ningún otro
catalizador. En otras palabras, no es necesario incorporar
catalizadores convencionales, como aminas terciarias, a la com-
posición que proporciona la espuma para la obtención de los
30 productos buscados. Sucede lo mismo en lo concerniente a las

1 diaminas utilizadas clasicamente como agentes de reticula-
 ción. Sin embargo, su utilización no se excluye. De este
 modo, las espumas de la invención pueden comprender igual-
 mente otros catalizadores, al igual que agentes de reticu-
5 lación y agentes parecidos.

 Unos catalizadores auxiliares adecuados son princi-
 palmente las aminas terciarias tales como la dietilentria-
 mina, cetimina, tetrametilendiamina, trietilendiamina, te-
 trametilbutanodiamina, tetrametilguanidina y trimetilpipe-
10 razina, y las sales organometálicas catalíticas, que son
 sales de metales polivalentes de un ácido orgánico conte-
 niendo hasta unos 18 átomos de carbono y exento de átomos
 de hidrógeno activos. La porción orgánica de la sal puede
 ser lineal o cíclica y saturada o insaturada. En general,
15 el metal polivalente tiene una valencia de 2 a 4 aproxima-
 damente. Las sales organometálicas típicas son principalmen-
 te acetato estannoso, butirato estannoso, 2-etilhexoato es-
 tannoso, laurato estannoso, oleato estannoso, estearato es-
 tannoso, ciclopentanocarboxilato de plomo, ciclohexanocar-
20 boxilato de cadmio, naftenato de plomo, octoato de plomo,
 naftenato de cobalto, naftenato de cinc, dodecilsuccinato
 de bis(fenilmercurio), benzoato fenilmercúrico, naftenato
 de cadmio, dilaurato de dibutilestaño y di-2-etilhexoato de
 dibutilestaño. En general, cuando se utilizan estos catali-
25 zadores se emplearan en una proporción comprendida aproxi-
 madamente entre 0,01 a 7,5 partes en peso y preferentemen-
 te entre 0,05 y 4,0 partes aproximadamente en peso por 100
 partes en peso de poliéter-poliol.

 Los agentes reticulantes opcionales adecuados son,
30 por ejemplo, diaminas aromáticas con impedimento estérico

1 como 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina) y 3,3'-diclorobenci-
dina; aminas terciarias que contienen grupos hidroxilo y
son capaces de reticular como la trietanolamina, tri-isopro-
panolamina, N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxi-propil)etilendia-
5 mina, así como otros productos de condensación de óxidos de
alquileo y etilendiamina o dietilentriamina y polioles de
bajo peso molecular como glicerol y trimetilolpropano.

Además de los constituyentes previamente definidos,
para la preparación de espumas, también pueden incluirse
10 otros constituyentes, como agentes tensoactivos, cargas,
pigmentos y similares. Los agentes tensoactivos adecuados
son los agentes habituales para la preparación de los ure-
tanos como polisiloxanos o los productos de adición de óxido
de alquileo de un compuesto orgánico que contienen átomos
15 de hidrógeno activo.

Generalmente el agente tensoactivo se emplea en una
proporción que oscila aproximadamente entre 0,01 partes y
5 partes en peso del mismo por 100 partes de polioliol. Las
cargas clásicas adecuadas para los fines de la invención
20 son, por ejemplo, silicato de aluminio, silicato de calcio,
silicato de magnesio, carbonato cálcico, sulfato de bario,
sulfato de calcio, negro de carbono y sílice. La carga se
encuentra presente nominalmente en una proporción que osci-
la aproximadamente entre 5 partes y 50 partes en peso de
25 la misma por 100 partes en peso de polioliol y, preferentemen-
te, entre unas 15 partes y 45 partes en peso de la misma por
100 partes en peso de polioliol.

El pigmento que puede ser utilizado aquí puede ser
seleccionado entre cualquier pigmento convencional, como
30 dióxido de titanio, óxido de cinc, óxidos de hierro, óxido

1 de antimonio, verde cromo, amarillo cromo, sienas azules de
hierro, naranjas de molibdeno, pigmentos orgánicos como los
para-rojos, amarillo de bencidina, rojo toluidina, matiza-
dores y ftalocianinas.

5 También pueden emplearse aquí, en la forma habitual,
agentes de expansión conocidos tales como agua, halohidro-
carburos, hidrocarburos y otros compuestos parecidos.

Las espumas flexibles de la invención pueden preparar-
se de acuerdo con cualquier procedimiento general clásico
10 para la preparación de una espuma de uretano. Por lo gene-
ral, se mezclan los constituyentes con agitación hasta el
comienzo de la expansión. Cuando cesa la formación de espu-
ma, el producto resultante es curado a una temperatura de
entre aproximadamente 25 y 150°C durante unos 5 minutos a
15 24 horas.

La presente invención se ilustra todavía más con los
ejemplos no limitativos dados a continuación en los cuales
las partes se dan en peso salvo indicación en contrario. Las
propiedades de las espumas descritas en estos ejemplos se
20 determinaron de acuerdo con las siguientes normas:

ensayo de combustión: ASTM-D-1692-68

propiedades físicas: ASTM-D-1564-64T

La determinación de la deformación bajo carga con
huella se lleva a cabo empleando una muestra de espuma de
25 7,6 cm x 7,6 cm x 2,5 cm con un disco que tiene una super-
ficie de 6,5 cm².

EJEMPLOS 1 a 15

Se preparó una serie de espumas de poliuretano de
gran resiliencia por el siguiente procedimiento:

30 Utilizando una vasija cilíndrica de 8,6 cm de diáme-

1 tro y 1 litro de capacidad provista de un mezclador Lightnin
Modelo V-7 con una paleta mezcladora con anillo de refuerzo
de 3,2 cm de diámetro y conectada operativamente a un control
de reostato colocado a 140 voltios, se introducen:

- 5 (1) 100 partes de polioxipropilen-poliol a base de
glicerina terminado con grupos polioxietileno (índice OH 35),
llamado a continuación poliol A,
 (2) 3 partes de agua,
 (3) 0,1 partes de un agente tensoactivo de silicona,
10 (4) 0,3 partes de N-etilmorfolina,
 (5) 0,03 partes de éter bis(2-N,N-dimetilaminoetilico) y
 (6) distintas cantidades de catalizador y de poli-
isocianato.

 La mezcla se agita durante 30 segundos, se deja en
15 reposo durante unos 15 segundos y después se vuelve a agitar.
Al cabo de unos 60 segundos, se añade el poliisocianato y
se agita la mezcla resultante durante 4 a 5 segundos aproxi-
madamente. El contenido de la vasija se vierte después in-
mediatamente en una caja de cartón y la espuma se deja subir
20 allí. Cuando se ha completado la subida de la espuma, esta
se cura en estufa durante unos 15 minutos.

 La siguiente Tabla I indica los constituyentes además
de los mencionados anteriormente y las cantidades en partes
en peso utilizadas para la preparación de las espumas, así
25 como las propiedades físicas de las espumas resultantes.

30



1

T A B L A I

		<u>Ejemplos</u>						
<u>Ingrediente</u>		1	2	3	4	5	6	7
	TDI (a)	36	55	69	45	55	69	45
5	Indice TDI	105	160	200	130	160	200	130
	Catalizador	1,0(b)	1,7(b)	1,7(b)	1,5(c)	1,5(c)	1,5(c)	1,3(d)
<u>Propiedades</u>								
	Peso específico (g/cm ³)	0,0272	0,0320	0,0401	0,0288	0,0288	0,0320	0,0272
10	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	0,844	0,844	1,265	0,401	0,562	0,773	0,330
	Alargamiento, %	223	90	73	63	53	33	93
	Resistencia al desgarramiento (kg/cm ²)	0,120	0,049	0,070	0,035	0,042	0,042	0,035
15	Deflexión bajo carga con huella 25% (kg/cm ²)	0,035	0,091	0,155	0,049	0,091	0,162	0,042
	Deflexión bajo carga con huella 65% (kg/cm ²)	0,091	0,239	0,485	0,105	0,197	0,387	0,084
20	Compresión permanente de deformación, 50% (%)	8	24	42	13	16	24	11
	Compresión permanente de deformación, 90% (%)	16	96	95	93	88	26	91
	Caudal de aire dm ³ /min.	19,8	65,1	56,6	59,5	79,3	45,3	31,2
25	Ensayo de combustión, tipo	B	AE	AE	AE	AE	AE	AE
	Tiempo de combustión, seg.	53	24	19,1	13,1	17,1	26,1	9,7
	milímetros consumidos.	127,0	40,6	48,3	33,0	35,6	45,7	27,9

30

		T A B L A I (continuación)							
		Ejemplos							
<u>Ingrediente</u>		8	9	10	11	12	13	14	15
	TDI ^(a)	55	69	55	69	45	55	45	55
5	Indice TDI	160	200	160	200	130	160	130	160
	Catalizador	1,3(d)	1,3(d)	2,0(e)	0,6(f)	0,6(f)	0,6(f)	0,6(g)	0,6(g)
<u>Propiedades</u>									
	Peso específico (g/cm ³)	0,0272	0,0304	0,0256	0,0304	0,0288	0,0288	0,0288	0,0288
10	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	0,485	0,696	0,520	0,942	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Alargamiento, %	83	63	60	47	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Resistencia al desgarre (kg/cm ²)	0,049	0,049	0,049	0,049	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	Deflexión bajo carga con huella 25% (kg/cm ²)	0,077	0,169	0,084	0,169	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Deflexión bajo carga con huella 65% (kg/cm ²)	0,169	0,394	0,148	0,302	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	Compresión permanente de deformación 50%, (%)	12	26	20	51	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Compresión permanente de deformación 90%, (%)	10	19	94	96	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25	Caudal de aire, dm ³ /min.	59,5	45,3	36,8	8,5	56,5	53,8	45,3	53,8
	Ensayo de combustión, tipo	AE	AE	AE	AE	AE	AE	AE	AE
	Tiempo de combustión, seg.	14	25	25	25	13	16	13	16
30	Milímetros con sumidos.	38,1	50,8	53,3	58,4	30,5	38,1	30,5	38,1

- 1 (a) Una mezcla del 80% de 2,4-toluendiisocianato y del 20% de 2,6-toluendiisocianato.
- (b) Solución al 33% de trietilendiamina en dipropilenglicol.
- (c) Producto de adición de óxido de propileno sobre la trietilendiamina en la relación molar de 1:1:1.
- 5 (d) Producto de adición de agua y de óxido de propileno sobre la trietilendiamina en la relación molar de 1:1:1.
- (e) Diformiato de trietilendiamina.
- (f) Solución al 40% de metilato de N-benciltrimetilamonio en metanol.
- (g) Solución al 40% de hidróxido de N-benciltrimetilamonio en metanol.

10

N.D. = no determinado.

AE = auto-extinguible.

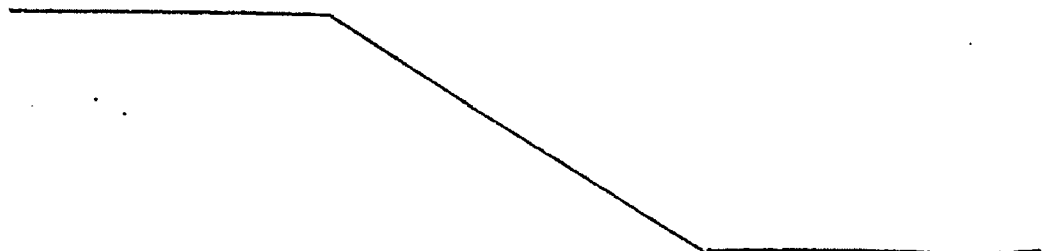
EJEMPLOS 16 a 22

15

Siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores, se preparó una serie de espumas tomando como polioliol bien sea el polioliol descrito en los ejemplos anteriores (polioliol A), o bien el polioliol B, es decir un polioliol con un peso equivalente de 2.240 el cual se trata de un producto de adición de óxido de propileno sobre el trimetilolpropano terminado mediante óxido de etileno, teniendo este polioliol un índice hidroxilo de 25 y un contenido en radicales oxietileno del 15% en peso. La Tabla II dada a continuación menciona los ingredientes y las cantidades utilizadas, en partes en peso, al igual que las propiedades físicas de las espumas resultantes.

25

30



1

T A B L A II

<u>Ingrediente</u>	<u>Ejemplos</u>						
	16	17	18	19	20	21	22
5 Partes Poliol A	300	300	-	-	-	-	-
Partes Poliol B	-	-	300	300	300	300	300
Agua	7,5	7,5	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
10 Partes de agente tensoactivo de silicona	0,3	0,3	0,4	3,0	3,0	6,0	3,0
Partes de catalizador	5,0(b)	5,0(b)	6,0(c)	8,0(c)	2,0(d)	1,0(d)	6,0(d)
Partes de Octoato estannoso	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Partes TDI ^(a)	99	-	159	199	129	159	199
15 Partes de polimetileno-poli-fenilisocianato	25	142	-	-	-	-	-
Indice de isocianato	130	130	160	200	130	160	200
<u>Propiedades</u>							
20 Tiempo de subida, seg.	97	71	120	120	150	180	120
Altura de la espuma, mm.	136	131	169	185	160	156	198
Partes, peso de la espuma.	339	362	389	430	364	395	424

- 25 (a) Una mezcla del 80% de 2,4-toluendiisocianato y del 20% de 2,6-toluendiisocianato.
 (b) Solución al 33% de trietilendiamina en dipropilenglicol.
 (c) Producto de adición de agua y óxido de propileno en trietilendiamina en la relación molar de 1:1:1.
 (d) Solución al 40% de hidróxido de N-benciltrimetilamonio en metanol.

30

En resumen, el primer Certificado de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

1

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 416.044 por: "Un procedimiento para la preparación de una composición de espuma de poliuretano flexible",
5 caracterizadas porque se hace reaccionar un compuesto orgánico que comprende por lo menos 2 átomos de hidrógeno activo - con un poliisocianato orgánico con un índice isocianato de - 130 a 225 en presencia de agua y de un catalizador seleccionado entre la trietilendiamina, los productos de adición de
10 óxidos de alquileo sobre la trietilendiamina, los productos de adición de óxidos de alquileo y agua sobre la trietilendiamina, el diformiato de trietilendiamina y los alcoholatos e hidroxidos de N-benciltrialquilamonio.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto orgánico que comprende por lo menos
15 2 átomos de hidrógeno activo es un poliol polialquilenpolieter.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el poliisocianato orgánico es toluendiisocianato.

20 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se realiza en presencia de un catalizador auxiliar para uretano.

25 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se realiza en presencia de un agente tensoactivo siliconado.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el catalizador es trietilendiamina.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el catalizador es un producto de adición de óxido

30



1 de propileno y agua sobre trietilendiamina.

8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza das porque el catalizador es un producto de adición de óxido de propileno sobre trietilendiamina.

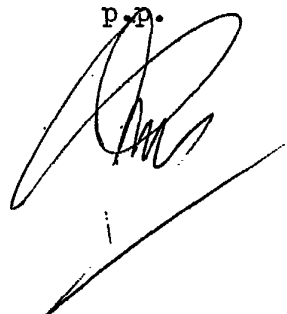
5 9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 416.044 por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

Madrid. 11 Abril de 1975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30

