

441.948

3.<sup>a</sup> COPIA

Int. Cl.:	CO8G

PATENTE DE INVENCION

SC 4458.

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar espumas flexibles  
de poliuretano.

**CONCEDIDA**

*Solicitante:* ~~RHONE-POULENC INDUSTRIES~~, entidad ~~francesa~~ **6-216-1976**

residente en 22 avenue Montaigne, 75360  
PARIS CEDEX 08, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de espumas flexibles de poliuretano, de las denominadas "en frío", que tienen buenas propiedades mecánicas, por expansión y reticulado concomitante

5. de composiciones espumosas que contienen una pequeña can-

5. tidad de polioles triorganosililados, compuestos que poseen cada uno por lo menos 3 grupos triorganosiloximetilos.

Este procedimiento permite estabilizar las espumas y dar a las mismas una estructura alveolar regular, además de presentar la ventaja de no alterar sus características mecánicas.

10. Es sabido que las espumas flexibles de poliuretano llamadas "en frío" no precisan una posterior cocción, después de su desmoldeo, para conseguir su reticulado. También es sabido que para prepararlas se debe partir de polieterpolioles de estructura determinada, de poliisocianatos, de agua y/o otros agentes de expansión, de reticulantes, de catalizadores, de preferencia no metálicos y eventualmente de coadyuvantes tales como plastificantes, pigmentos (patentes francesas 2.031.770 y 2.086.977, artículo de W. Patten y D. C Priest publicado en la revista J. of Cellular Plastics MAYO/JUNIO 1972, páginas 134 a 143).

15. Sin embargo, es indispensable, si se desea que estas espumas posean una piel uniforme y flexible, así como una estructura alveolar regular, utilizar compuestos organosilícicos particulares de pequeño peso molecular y no simples aceites diórganopolisiloxánicos (o copolímeros constituidos por bloques diórganopolisiloxánicos y polioxi-  
20. alquilénicos) empleados ordinariamente para las espumas que exigen una cocción posterior (solicitudes francesas 2.200.313 - 2.193.049 - 2.183.275).

25. Desgraciadamente, estos compuestos organosilícicos particulares alteran a veces las características mecánicas de las espumas; esta alteración puede atenuarse disminuyendo las dosis de utilización, pero como contraparti-  
30.

da, los efectos de estabilización y de regularización se reducen entonces fuertemente.

La presente invención tiene como fin paliar estos inconvenientes, y a tal efecto, propone un procedimiento de fabricación de espumas flexibles de poliuretano de las denominadas "en frío", que poseen buenas propiedades mecánicas y más especialmente una alta elasticidad consistente en colar, al aire ambiente, composiciones espumosas (obtenidas por mezcla principalmente de poliéterpolioles muy activos que poseen por término medio por lo menos dos grupos hidróxilos por molécula, poliisocianatos, agua, catalizadores y reticulantes) en unos moldes, esperar la formación de las espumas y desmoldear las mismas, caracterizándose este procedimiento porque se añaden a las composiciones espumantes 0,05% a 3% en peso, con respecto a los poliéterpolioles, de polioles triorganosililados de fórmula general  $(A)_a C(CH_2OSiR_3)_{4-a}$  en la cual los símbolos R idénticos o diferentes, representan radicales metilos, etilos, vinilos; por lo menos un radical R por grupo  $SiR_3$  es un radical metilo; el símbolo A representa un radical metilo o etilo; el símbolo a representa 0 o 1.

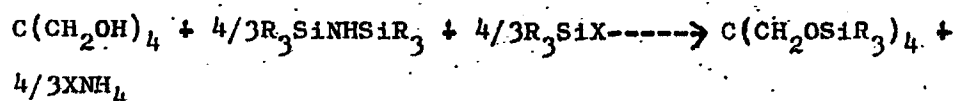
Estos polioles triorganosililados se fabrican fácilmente por acción de compuestos de fórmula  $R_3SiX$  ó  $R_3SiNHSiR_3$  (representando el símbolo X un átomo de halógeno, de preferencia el cloro, y teniendo el símbolo R el significado citado) con los polioles escogidos en el grupo constituido por pentaeritritol, (trimetilol)-1,1,1 propano, (trimetilol)-1,1,1 etano.

Los reactivos, es decir, los compuestos de fórmulas  $R_3SiX$  y/o  $R_3SiNHSiR_3$  y los polioles, se pueden utilizar en cantidades estequiométricas; sin embargo, es aconsejable

sejable prever un ligero exceso molar, de aproximadamente 1 a 7%, de los compuestos que contienen silicio, a fin de conseguir más rápidamente que tenga lugar la reacción.

5. Se recomienda, cuando se utilizan como reactivos contentivos del silicio los compuestos de fórmula  $R_3SiX$  (artículo de los Sres. Sprung y L.S. Nelson publicado en J. of Organometallic Chemistry - vol. 20 - páginas 1.750 - 1.756 (1955) ) efectuar la reacción en presencia de productos básicos que formarán sales con los ácidos halogenados engendrados según la fórmula  $XH$ . Como productos básicos apropiados, podemos citar, por ejemplo, el amoníaco, la piridina, la trietilamina, la n-tributilamina, la N-N dimetilaniina.
- 10.

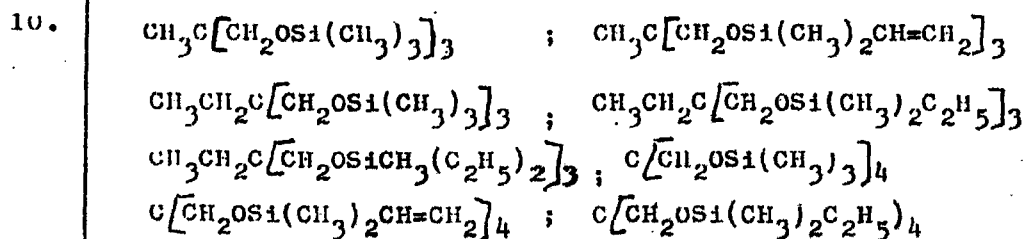
- La presencia de estos compuestos básicos puede, sin embargo, evitarse empleando como reactivos organosilícicos iniciales, mezclas equimolares de los compuestos de fórmulas  $R_3SiX$  y  $R_3SiNHSiR_3$ . Así, para la preparación de los compuestos que responden a la fórmula  $C(CH_2OSiR_3)_4$  pueden utilizarse tales mezclas cuyas cantidades molares aplicadas se calcularán sobre la base del esquema reaccional siguiente:
- 15.
- 20.



- Se recomienda igualmente, para mejor regular la temperatura de reacción, en particular a fin de evitar bruscas subidas de temperaturas, operar en un medio diluyente orgánico, tal como el tolueno, el xileno, el cumeno. Estos diluyentes presentan además la ventaja de facilitar al final de la reacción, cuando los ácidos  $XH$  han sido salificados por amoníaco u otros compuestos básicos, la supresión por filtrado de las sales dispersadas en el medio reaccional.
- 25.
- 30.

Las cantidades de diluyentes empleadas no están sometidas a límites estrictos, conveniendo generalmente cantidades que representen del 10 al 50% del peso de los diversos reactivos.

5. A título ilustrativo figuran a continuación, por medio de sus fórmulas, polioles triorganosililados que caracterizan el procedimiento de la invención. Estas fórmulas muestran cómo se pueden asociar los diferentes significados de los símbolos R, A y a.



15. Estos polioles triorganosililados se introducen en las composiciones espumantes a dosis de 0,05 a 3% en peso con relación a los polieterpolioles, de preferencia 0,1 a 2%.

20. Las composiciones espumantes, como ya hemos indicado, se preparan principalmente por mezcla de polieterpolioles que tengan como media por lo menos dos grupos hidróxilos por molécula, de poliisocianatos, de catalizadores, de reticulantes, de agua y/o de otros agentes porógenos.

25. Los polieterpolioles aplicados poseen una alta reactividad resultante, en gran parte, del valor de la relación del número de grupos hidróxilos primarios respecto al número de grupos hidróxilos secundarios que es de por lo menos 50/50 y como máximo 85/15. Estos polioles se preparan en general por policondensación en agua o en un glicol o un triol, o en una mezcla de estos compuestos,

30.

1) primeramente de un óxido de alquileo escogido entre el óxido de propileno, el óxido de butileno, el tetrahidrofurano, de preferencia el óxido de propileno.

2) a continuación del óxido de etileno.

5. Los poliisocianatos orgánicos utilizados industrialmente comprenden: los diisocianato-toluenos isómeros que se presentan bajo la forma de mezclas que contienen generalmente de un 65 a un 80% en peso del isómero -2,4 y de un 35 a un 20% en peso del isómero -2,6, el p-p' diisocianatodifenilmetano, los polimetilenopolifenilisocianatos.

10. Estos tres tipos de poliisocianatos se pueden utilizar solos o en mezclas. Las cantidades aplicadas se calculan de manera que den, para cada grupo hidróxilo poliéterpolioles, por lo menos un grupo NCO; se tienen en cuenta en este cálculo otros grupos reactivos susceptibles de reaccionar con los grupos NCO, aportados por ejemplo por el agua, ciertos reticulantes.

15. Los catalizadores son de preferencia aminas orgánicas tales como la trietilenodiamina, la trietilamina, la N-N-N'-tetrametil-1,3 butanodiamina, la N-N-dimetilciclohexilamina, la N-N dimetiletanolamina, la N, N'-dimetilpiperacina, la N-metilmorfolina. Se utilizan las mismas en la proporción de 0,1% a 2% en peso con respecto a los poliéterpolioles.

20. Los reticulantes pertenecen generalmente al grupo constituido por el butanediol-1,4, el butanediol-2,3, la trietanolamina, el neopentilglicol, el trimetilolpropano, el dicloro-3,3' diamino-4,4' difenilmetano, el triol de fórmula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ . Se utilizan a razón de 1% a 30. 5% en peso en relación con los poliéterpolioles.

- Las composiciones espumosas contienen por lo general, como agentes de expansión, agua en la proporción de 1 a 6% en peso con respecto a los poliéterpoliioles. Se pueden emplear agentes de expansión de otra naturaleza, tales
5. como productos orgánicos volátiles, en mezcla o no con el agua, en proporción que puede llegar a un 25% en peso de los poliéterpoliioles. El cloruro de metileno y el monofluorotriclorometano son convenientes habitualmente como productos de este tipo.
10. Se pueden obtener las composiciones espumantes por simple mezcla de los diversos ingredientes anteriormente citados, en cualquier orden de introducción; sin embargo, es preferible, debido a su alta reactividad, incorporar los poliisocianatos en último lugar. Las mezclas que no contienen poliisocianatos son estables, por lo que pueden prepararse por adelantado y almacenarse. Se aconseja, cuando se añaden poliisocianatos, agitar enérgicamente las mezclas reaccionales; las composiciones espumantes derivadas se
15. vierten en seguida en los moldes apropiados constituidos por ejemplo con cauchos de silicona u otros materiales tales como madera, aluminio, acero. Las superficies de estos últimos materiales, en contacto con las composiciones espumantes, se pueden recubrir de un agente antiadhesivo a base de silicona con el fin de facilitar el desmoldeo de las
20. espumas. Los moldes pueden ser cerrados o abiertos. Serán cerrados para la preparación de productos moldeados que tengan que poseer una forma y un aspecto de superficie bien determinados, tal como brazos de sillones, asientos para coches. Sin embargo, para la preparación en continuo de bloques voluminosos de espuma o de bloques que tengan una su-
25. 30.

perficie extensa, es indispensable que los moldes queden abiertos; su parte superior no se cierra, pues, y las espumas se expanden libremente al aire ambiente. A continuación se cortan los bloques en las dimensiones escogidas, y se utilizan, por ejemplo, para la fabricación de colchones, mobiliario, revestimientos murales.

Las espumas preparadas según el procedimiento conforme a la invención, en moldes cerrados o abiertos, poseen una estructura alveolar regular sin la presencia incluso a proximidad de sus superficies de grandes celdas análogas a alveólos de "nidos de abejas"; además, son estables, es decir no se hunden al expandirse, fenómeno de hundimiento que es más frecuente al formarse en moldes abiertos. Poseen igualmente la ventaja, si la proporción de celdas abiertas que contienen es insuficiente, de poder calandrarse posteriormente y no a su salida de molde. Finalmente, presentan, dada la naturaleza y las proporciones de los ingredientes que se utilizan en la preparación de los compuestos espumantes, buenas características mecánicas y singularmente una alta elasticidad.

Los ejemplos siguientes ilustrarán la invención.

#### Ejemplo 1

En un reactor de 1,5 l, equipado con un agitador, se añaden sucesivamente, después de poner en marcha el agitador, los siguientes ingredientes:

- 1000 g de un poliétertríol de peso molecular 5000 contentivo de aproximadamente un 75% en número de grupos hidróxilos primarios, de índice de hidróxilo 35
- 30 g de agua
- 25 g de dicloro-3,3' diamino-4,4' difenilmetano

- 4 g de trietilenodiamina.

Terminada la adición, se prosiguió la agitación durante 2 mn. La composición de base así formada es estable y homogénea.

5. Se colocan 158,85 g de esta composición de base (contentiva de 150 g del polietertriol) en un reactor de 300 cm<sup>3</sup> equipado con un agitador de velocidad variable. Se introducen entonces en este reactor.

10. 1º 1,5 g de tetraquis (trimetilsiloximetil)metano (preparado según la forma operatoria que figura en el artículo citado de J. of Organometallic Chemistry - vol. 20 - pags. 1750-1756 (1955) ), y se agita entonces el contenido del reactor durante 20 s. a una velocidad de agitación de 1000 vueltas por minuto.

15. 2º A continuación, 54,1 g de toluenodisocianatos 80-20, y se agita la mezcla resultante durante 5 s a una velocidad de agitación de 2000v/mn.

20. Se vierte a continuación la composición espumante obtenida en un molde de madera de base cuadrada, de 140 mm de lado, y de una altura de 200 mm, sin cubierta, cuyas paredes internas están recubiertas con un papel Kraft que se habrá hecho antiadhesivo por medio de siliconas.

25. La espuma (llamada a continuación F<sub>1</sub>) se expande libremente por el molde y sube más arriba de la superficie abierta, sin que se observe ningún hundimiento con respecto a la altura máxima alcanzada. Se desmoldea el bloque de espuma 2 mn después del vaciado de la composición espumante y se deja después 24 h a la temperatura ambiente. Al cabo de este período de tiempo el bloque no presenta más  
30. que una débil retracción, no presentando, en efecto, sus

paredes laterales más que una débil tendencia a cercarse unas a otras, es decir a alejarse de la verticalidad. Se recorta entonces el bloque en el sentido de la altura en dos partes sensiblemente iguales. Las superficies recortadas muestran una estructura alveolar regular.

Se preparan, por otra parte, dos espumas  $F_2$  y  $F'$ , análogas a la espuma  $F_1$ , siguiendo el mismo proceso de realización. Sin embargo, la composición espumante que da como resultado la espuma  $F_2$  no contiene más que 0,6 g del tetraquis(trimetilsiloximetil)metano en lugar como anteriormente de 1,5 g por 150 g del polietertriol de peso molecular 5000. En cuanto a la composición espumante que conduce a la espuma  $F'$ , no contiene tetraquis(trimetilsiloximetil)metano.

La espuma  $F_2$  posee las características de la espuma  $F_1$ , presentando, sin embargo, una estructura alveolar ligeramente menos regular; por el contrario, la espuma  $F'$  posee una estructura acusadamente irregular con la presencia principalmente en su base de alveolos "en nido de abeja" y además se ha hundido en un 30% (hundimiento medido con relación a la altura máxima alcanzada) tras su expansión dentro del molde.

En las espumas  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F'$ , que previamente se han calandrado manualmente, se recortan, en las dimensiones requeridas, unas muestras a fin de medir la rebotación y el coeficiente llamado "SAG FACTOR".

Las medidas de rebotación se efectúan según la norma ASTM D 1564 T; en pocas palabras, con sistema en medir el rebote de una bolita de acero de un peso determinado, que caen desde una altura dada, sobre una mues

5. tra de espuma de dimensiones 100 x 100 x 50 mm inclinada 45° con respecto al eje de la caída. Los resultados de las medidas se pueden expresar en % o en cm. Los resultados en cm dan la distancia entre el punto de impacto de la bola sobre la muestra de espuma y su punto de caída después del rebote sobre la muestra. Cuanto más elevadas son las cifras que miden los porcentajes o las distancias en cm, mejores son las propiedades elásticas de la espuma.

10. El "SAG FACTOR" representa la relación de las fuerzas de sustentación a 65% y 25% de compresión, fuerzas ejercidas sobre una muestra cúbica de espuma de 50 mm de lado, siendo la velocidad de compresión de 50 cm/mm. La sustentación corresponde a la fuerza aplicada para obtener una compresión determinada de la muestra cúbica, por ejemplo 25, 15. 50, 65%, o incluso más; puede medirse no solamente en compresión sino también en descompresión.

Los valores de rebotación (expresados en cm) y del "SAG FACTOR" de estas espumas se recogen en el cuadro siguiente:

20.

	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F'
Rebotación	49	49	49
SAG FACTOR	3,0	2,9	2,1

25. Las cifras que aparecen en este cuadro así como los resultados que hemos dado anteriormente, relativos al comportamiento de las espumas en el curso de su expansión en los moldes y a su aspecto físico, muestran que la presencia de una pequeña cantidad de tetraquis(trimetilsiloximetil)metano en composiciones para espumas de alta elasticidad es benéfica para estas, ya que así estas espumas no 30. se hunden y poseen una estructura regular en toda su masa,

además de que sus características mecánicas se conservan e incluso se mejoran.

Ejemplo 2

5. En un reactor de 1,5 l, equipado con un agitador, se vierten sucesivamente, después de poner en marcha el agitador, los ingredientes siguientes:

- 1000 g de un poliétertriol de peso molecular 5000 que contiene aproximadamente 75% en número de grupos hidróxilos primarios, de índice de hidroxilo 35

10. - 30 g de agua  
- 10 g de dicloro-3,3' diamino-4,4' difenilmetano  
- 4 g de trietilenodiamina

15. Después de terminar la adición, se prosigue la agitación durante 3 mn. La composición de espuma así obtenida es estable y homogénea.

Se colocan 156,6 g de esta composición de base (contentiva de 150 g del poliétertriol de PM 5000) en un reactor de 300 cm<sup>3</sup> equipado con un agitador de velocidad variable. Se introducen entonces en este reactor

20. 1º 1,5 g del tris(trimetilsiloximetil)-1,1,1 propano (preparado según descrito en el artículo citado de J. of Organometallic Chemistry - vol. 20, páginas 1750-1756 (1955) ), y se agita el contenido del reactor durante 20 s a una velocidad de agitación de 1000 v/mn.

25. 2º 52,3 g de toluilenodisocianatos 80-20 y se agita la mezcla resultante durante 20 s a una velocidad de agitación de 2000 v/mn.

30. Se vierte inmediatamente la composición espumante obtenida dentro del molde de madera sin cubierta descrito en el ejemplo 1.

5. La espuma se expande libremente y sube por encima de la superficie abierta del molde. Se observa un ligero hundimiento de 4% con relación a la altura máxima alcanzada. Se desmoldea el bloque de espuma 2 mn después del vaciado y después se deja 24 h a la temperatura ambiente. Tras este período de abandono, no presenta retracción, y sus paredes laterales son, en efecto, sensiblemente verticales.

10. Se recorta a continuación el bloque en el sentido de la altura en dos partes sensiblemente iguales, mostrando las superficies recortadas una estructura alveolar fina y regular.

15. A título comparativo, se prepara una espuma análoga a la precedente, siguiendo el mismo proceso de realización, con la excepción de que la composición espumante no contiene tris(trimetilsiloximetil)-1,1,1 propano. En esta espuma se observa un hundimiento del 35% con respecto a la altura máxima alcanzada en el molde; sobre sus superficies recortadas, la espuma presenta una estructura celular irregular; en particular hacia su base se pueden ver grandes alveolos del tipo "nido de abeja".

### 20. Ejemplo 3

25. En un reactor de 1,5 litros, equipado con un agitador, se vierten sucesivamente, tras puesta en marcha de la agitación, los siguientes ingredientes:

30. - 1000 g de una mezcla constituida por 910 g de un polietertriol de masa molecular 4800 y 90 g de un polieterglicol de masa molecular 800, describiéndose la preparación de estos dos poliéteres en los ejemplos 1 a 4 de la patente francesa 2.086.977

- 30 g de agua  
- 8 g de N-N dimetilciclohexilamina  
- 8 g de una solución al 33%, en el dipropileno-  
glicol, de trietilenodiamina

5. - 100 g de fluorotriclorometano  
- 1 g de tetraquis(trimetilsiloximetil)metano uti-  
lizado en el ejemplo 1.

Terminada la adición, se prosigue la agitación durante 5 mn. La composición obtenida es estable y homogé-  
nea. Se colocan 145 g de esta composición en un reactor de  
10. 300 cm<sup>3</sup> equipado con un agitador de velocidad variable. Al  
contenido de este reactor se le añaden 60 g de una mezcla  
constituida por 42 g de p-p' diisocianatodifenilmetano y de  
18 g de toluilendiisocianatos 80-20, y se agita entonces el  
15. conjunto durante 20 s a una velocidad de agitación de 2000  
v/mn.

La composición espumante que resulta de ello es  
inmediatamente vertida en un molde metálico de base cuadra-  
da de 200 mm de lado, de una altura de 100 mm, equipado con  
20. una cubierta. Se cierra la cubierta y se abre 10 mn después  
del vaciado de la composición espumante, desmoldeándose en-  
seguida la espuma obtenida. Se deja el bloque de espuma al  
aire ambiente durante 35 mn y después se calandra manualmen-  
te. Posee en superficie una piel delgada, homogénea, porosa,  
25. de aspecto agradable; además, sus dimensiones son práctica-  
mente las del molde en el que ha sido formada, no presentan-  
do, pues retracción aparente.

A título comparativo, se prepara una espuma según  
el mismo procedimiento con la excepción de que la composi-  
30. ción espumante no contiene tetraquis(trimetilsiloximetil)

metano. El bloque de espuma así obtenido posee en superficie una piel heterogénea, espesa, de aspecto rudo; además, presenta una fuerte retracción y en particular sus paredes laterales aparecen acusadamente hundidas.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el Nº 74 35312 de 21 de octubre de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO, caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

25.

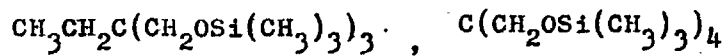
30.

1.- Procedimiento para preparar espumas flexibles de poliuretano, denominadas "en frío", consistente en colar, al aire ambiente, composiciones espumantes (obtenidas por mezcla principalmente de polieterpoliioles muy activos que tienen por término medio, por lo menos, dos grupos hidróxilos por molécula, de poliisocianatos, de agua, de catalizadores y de reticulantes) en unos moldes, en esperar la formación de las espumas y en desmoldear éstas; caracterizado porque se añade a las composiciones espumantes de 0,05% a 3% en peso, con relación a los polieterpoliioles, de poliioles triorganosililados de fórmula general  $(A)_a C(CH_2OSiR_3)_{4-a}$

donde los símbolos R idénticos o diferentes representan radicales metilos, etilos, vinilos, siendo por lo menos un radical R por grupo SiR<sub>3</sub> un radical metilo; el símbolo A representa un radical metilo, etilo, y el símbolo a representa 0 o 1.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles triorganosililados se escogen entre los de fórmulas



10.

3.- Procedimiento para preparar espumas flexibles de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

21 OCT. 1975  
RHONE-POULENC INDUSTRIES  
J. GOMEZ ACEDES Y MOUET  
p. p. Firmados L. Gasta Fernández

