

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

CERTIFICADO DE ADICION

445166

10 A2

FECHA DE PRESENTACION

74 FEB. 1975

50 PRIORIDADES	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMEROS 2935776	14 Febrero 1975	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G08G	58 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
------------------------	--	----------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCIÓN

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal núm. 436.099 sobre procedimiento para la preparación de materiales espumados que tienen grupos uretano".

71 SOLICITANTE (S)

Th. GOLDSCHMIDT AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

43 Essen, Goldschmidtstrasse 100, (ALEMANIA)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Gerd Rossmly y Dr. Hans-Joachim Kollmeier

73 TITULAR (ES)

Th. GOLDSCHMIDT AG.

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candeles



Objeto de la patente española número 436.099 es un procedimiento para la preparación de materiales espumados que tienen grupos uretano de celdas abiertas, elásticos y reticulados, a partir de polioles que contienen átomos de hidrógeno activos, especialmente poliéterpolioles, con pesos equivalentes de hidroxí de 700-5000, poliisocianatos, agua y catalizadores así como eventualmente agentes de expansión orgánicos y emulgentes o estabilizadores y eventualmente agentes de reticulación líquidos que tienen por lo menos tres átomos de hidrógeno activos y/o sólidos solubles en los polioles empleados, empleándose en calidad de agentes de reticulación compuestos polihidroxílicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, heteroalifáticos o arilalifáticos cristalinos, sólo poco solubles o no solubles en los polioles que han de ser espumados a la temperatura ambiente, los cuales compuestos polihidroxílicos 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 equivalente de hidroxí del poliol que pasa al espumado.

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 acolchamiento.

Para muchos de estos fines de utilización se desean



sistemas espumados de celdas abiertas. Las espumas con celdas cerradas manifiestan un comportamiento elástico disminuído, y durante la fabricación tienden a experimentar fenómenos de -
contracción. Es deseado además que las espumas elásticas de -
5 celdas abiertas puedan ser hechas variar lo más posible a lo largo de un amplio margen en su capacidad de soporte de carga o en su dureza. Una dureza deseada puede ser comunicada a un cuerpo espumado mediante aumento del grado de reticulación, mediante elevación de la densidad aparente o mediante aumento del
10 contenido de isocianato de la formulación. Entre estas posibilidades, la más ventajosa desde los puntos de vista técnicos y económicos es el aumento del grado de reticulación. Tanto para aumentar la densidad aparente como también el contenido de isocianato se necesitan cantidades más elevadas de sustancias
15 de partida, lo cual hace menos rentable la producción de las espumas. Además de ello un aumento del contenido de isocianato tampoco es ventajoso por causa de la tendencia a la inflamación y de la toxicidad acrecentadas debidas a ello, así como del tacto duro y áspero de las espumas.

20 Para lograr grados de reticulación más elevados, según el estado actual de la técnica se agregan a una formulación de 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
25 pueden pasar a reacción por lo tanto inmediatamente después del comienzo de 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 de espuma, la densidad de reticulación, en el momento en el que las espumas han alcanzado su altura máxima de subida y normalmente comienza entonces la apertura de celdas, ya es demasiado elevada para dejar establecerse adicionalmente el proceso de la apertura de celdas.

Resultan espumas, que ciertamente están muy reticuladas pero tienen una gran parte de celdas cerradas, o están totalmente cerradas. Tales espumas manifiestan un comportamiento de elasticidad disminuido y, a causa de su elevado grado de celdas cerradas, tienden después de la producción a experimentar fenómenos de contracción.

Estas desventajas son superadas de acuerdo con el procedimiento de la patente española número 436.099. Mediante el procedimiento allí reivindicado se hace posible poner a disposición materiales espumados que tienen grupos poliuretano, que poseen una elevada densidad de reticulación y, debido a ello, valores de dureza correspondientemente acrecentados, pero al mismo tiempo contienen una pequeña proporción de celdas cerradas y, por consiguiente, son altamente elásticos y después de la producción no tienden a experimentar fenómenos de contracción.

Con adiciones crecientes del agente de reticulación utilizado se disminuyen algo el alargamiento en la rotura y la resistencia a la continuación de la rotura de las espumas formadas, pero por el contrario se aumenta la resistencia a



la tracción. La deformación por compresión, la disminución de dureza después de 500.000 cambios de carga de solici-
ción (disminución por compresión), el comportamiento de fati-
ga y las propiedades de envejecimiento así como la elastici-
dad de rebote, por el contrario, apenas son afectados apre-
ciablemente.

En una forma de realización adicional del procedi-
miento arriba descrito se ha encontrado ahora que se puede
lograr una mejora adicional, añadiendo a la carga de espuma-
do 0,5 a 50% en peso, referido a la cantidad del agua en la
carga de espumado, de compuestos que descomponen asociados
con agua.

De este modo se hace que la reacción de los grupos
isocianato con el agua, que están contenida en la carga de
espumado sea acelerada selectivamente, de manera que el gas
de expansión ya se encuentre a disposición en una etapa tem-
prana de la reacción de formación de uretano y que el agua -
reaccione del modo más cuantitativo que sea posible con los
grupos isocianato. Además de ello, se contrarresta de este -
modo la observación de que los polioles cristalinos fijan -
partes del agua contenida en la carga de espumado y por lo -
tanto, están disponibles sólo de modo retardado por la reac-
ción de espumado.

Mediante el procedimiento de acuerdo con el inven-
to se acorta el denominado tiempo de cremado. Como tiempo de
cremado se entiende en tal caso el tiempo que transcurre has-
ta que la carga de reacción reciba un aspecto a modo de Ure-



ma como consecuencia de la formación incipiente de CO₂.

De acuerdo con un procedimiento preferido de la pa-
tente principal, el agente de reticulación polifuncional con
grupos hidroxilo, cristalino, es añadido en forma de disper-
5 sión en el poliéterpoliol a la carga de espumado. Esta se ob-
tiene incorporando con agitación una solución acuosa, prefe-
riblemente concentrada, de los polioles en el poliéterpoliol.
En tal caso, el poliol precipita en forma finamente cristali-
na.

10 Se ha puesto de manifiesto ahora que tales disper-
siones de los polioles en los poliéterpolioles se hacen cada
vez más viscosas en el transcurso de algunos días y en parte
incluso solidifican. Por lo tanto, se estaba obligado a uti-
lizar estas dispersiones lo antes posible después de su pre-
paración.

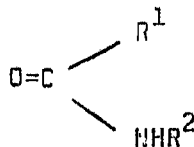
15 Si ahora a las dispersiones se añaden total o par-
cialmente los compuestos que descomponen asociados con agua
se hace posible estabilizar las dispersiones y hacerlas ap-
tas para el almacenamiento de modo prácticamente ilimitado.

20 Una forma de realización especialmente preferida
del procedimiento según el invento, consiste por lo tanto -
en que los compuestos que descomponen asociados con agua son
disueltos total o parcialmente en las soluciones acuosas de
poliol, que son dispersadas en los poliéterpolioles con pre-
cipitación del poliol.

25 Como compuestos que descomponen asociados con agua
se han mostrado como útiles especialmente compuestos de la



fórmula general



En tal caso R¹ es un radical CH₃-, NH₂-, NHR³- o NR₂³-. R³ significa un radical alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono. R² es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Otros compuestos utilizables en el procedimiento - según el invento son etilenureas o sales de amonio con aniones voluminosos, tales como bromuro y yoduro. Ejemplos de ellos son bromuro de tetrametilenamonio y yoduro de tetraetilamonio.

Entre los compuestos antes mencionados se prefieren las sustancias más hidrófilas, es decir aquellas que son mejor solubles en agua que en los componentes orgánicos de la mezcla de reacción que ha de ser espumada. Se prefiere especialmente la utilización de urea.

El objeto del presente invento es explicado todavía con mayor detalle mediante el siguiente ejemplo:

Una mezcla, consistente en 100,00 partes en peso de un polioxialcohilentriol iniciado con glicerina, que está constituido en 84% en peso por óxido de propileno y, en 16% en peso por óxido de etileno, y tiene un índice de OH de 35;



- 1,96 partes en peso de agua;
- 2,00 partes en peso de glicerina;
- 1,00 partes en peso de trietilendiamina;
- 0,40 partes en peso de dimetiletanolamina;
- 5 6,00 partes en peso de una dispersión de 25% en peso de sorbita y 7% en peso de urea en un polioxiálcohileno triol iniciado con glicerina, que está constituido en 84% en peso por óxido de propileno y en 16% en peso por óxido de etileno, y tiene un índice de OH de 35, conteniendo la dispersión 14% en peso de agua;
- 10 1,00 partes en peso de un copolímero por bloques de poliéter-polisiloxano;
- 10,00 partes en peso de triclorofluorometano.
- 15 es llevada a reacción en una caja abierta junto con 51,5 partes en peso de una mezcla de 65 partes en peso de toluilendiisocianato (T 80) y 35 partes en peso de difonilmetandiisocianato bruto. Resulta un cuerpo espumado que no se contrae, de celdas abiertas, con una altura de 20,5 cm. El tiempo de cremado de la formulación de espuma es de 10 segundos y el tiempo de subida es de 105 segundos.
- 20

Una mezcla de reacción, que tiene la composición antes mencionada, pero que se diferencia en que la dispersión de sorbita no contiene nada de urea, proporciona también un cuerpo espumado que no se contrae y es de celdas abiertas. No obstante, éste alcanza sólo una altura de 27 cm y el tiempo de cremado de la formulación es de 15 segundos, y el tiempo

25



de subida es de 135 segundos.

El progreso técnico que se logra con el presente invento es demostrado adicionalmente además por el hecho - de que la dispersión de sorbita en poliéterpoliol, que con
5 tiene urea, todavía ha permanecido líquida homogéneamente después de varias semanas, durante todo el tiempo de obser- vación, mientras que el preparado exento de urea se hace - crecientemente más viscoso primero en el espacio de tres - días. La porción cristalina de la dispersión se hace final-
10 mente tan gruesa que el preparado de poliéterpoliol solidi- fica después de una semana.

- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

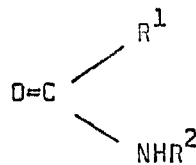
1.- Mejoras introducidas en el objeto de la paten-
15 te principal núm. 436.099 sobre procedimiento para la prepa- ración de materiales espumados que tienen grupos uretano, de celdas abiertas, elásticos y reticulados a base de polioles que contienen átomos de hidrógeno activos, especialmente po-
20 liéterpolioles, con pesos equivalentes de hidroxí de 700 a 5000, poliisocianatos, agua y catalizadores así como even- tualmente agentes de expansión orgánicos y emulgentes o es- tabilizadores y eventualmente agentes de reticulación líqui-
25 dos que tienen por lo menos tres átomos de hidrógeno acti- vos y/o sólidos solubles en los polioles empleados, empleán- dose en calidad de agentes de reticulación compuestos poli- hidroxílicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloali-



fáticos, heteroalifáticos o arilalifáticos cristalinos, sólo poco solubles o no solubles en los polioles a espumar a la temperatura ambiente, los cuales compuestos polihidroxi-
licos 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 equivalente de hi-
droxi de polioli que pasa al espumado, caracterizadas porque
a la carga de espumado se añaden 0,5 a 50% en peso, referi-
do a la cantidad del agua en la carga de espumado, de com-
puestos que descomponen asociados con agua.

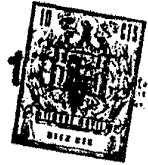
2.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracte-
rizadas porque los compuestos que descomponen asociados con
agua son disueltos total o parcialmente en las soluciones -
acuosas de polioli, que son dispersadas en los poliéterpolio-
les con precipitación del polioli.

3.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
es, caracterizadas porque en calidad de compuestos que des-
componen asociados con agua se utilizan los de la fórmula -
general



en la que R¹ es un radical CH₃, NH₂, NHR³ - o NR₂³-, siendo
R³ un radical alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y R² un
átomo de hidrógeno o un radical alcohol de 1 a 4 átomos
de carbono.

4.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores,



caracterizadas porque se utiliza urea.

5.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 436.099 SOBRE PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES ESPUMADOS QUE TIENEN GRUPOS URETANO".

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

Madrid, 13 FEB. 1976

CARLOS FERNANDEZ GONZALEZ