

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11
21

NUMERO
476.849
FECHA DE PRESENTACION
15-1-1979

AI

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
869.439	16-1-1978	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO"

71 SOLICITANTE (ES)

KRAUSE MILLING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O.Box 1156, Milwaukee, Wisconsin 53201, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

FRITZ HOSTETTLER

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.859)

jga

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar espumas de poliuretano que contienen un material amiláceo, tal como almidón o harina de cereal.

5 Se conoce un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano en el que un compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico en presencia de un agente de expansión para formar un sistema de reacción que forma espuma.

10 Opcionalmente, el procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores, estabilizadores, tensioactivos, agentes de reticulación, plastificadores, colorantes, cargas y pigmentos. Hay cuatro tipos generales de espumas de poliuretano: (1) rígidas, (2) semi-rígidas o semi-flexibles, (3) flexibles y (4) de elevada resiliencia. El tipo de espuma producida se determina principalmente por el peso molecular y la funcionalidad del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo.

15

Se ha dedicado un esfuerzo considerable para reducir el coste de preparación de estas espumas. Con este fin, se han realizado esfuerzos para emplear almidones de bajo coste como reaccionante sustituyendo una parte del poliol más caro u otros compuestos orgánicos que contienen hidrógeno activo típicamente empleados en los tipos de espuma anteriores. La adición directa de almidón junto con los otros ingredientes que forman espuma, tal como en un procedimiento de "una sola operación", no ha sido generalmente satisfactoria debido a que las espumas resultantes tienen malas propiedades físicas.

20

25

Un objeto principal del invento es proporcionar espumas de poliuretano que, aunque contienen un mate-

30

rial amiláceo, tienen características de curado y propiedades físicas comparables o superiores a las espumas convencionales, que no incluyen un material amiláceo.

5 Esto se consigue, de acuerdo con el invento, porque un material amiláceo se estabiliza primero bien (a) mezclando con él un agente estabilizador que incluye una cantidad eficaz de un antioxidante capaz de inhibir la formación de productos de oxidación en dicho material amiláceo por exposición a una atmósfera oxidante o (b) separando sustancialmente todo o al menos una parte principal de los materiales oxidables y/u oxidados de dicho material amiláceo; y se añade a continuación a la mezcla de reacción formando un ingrediente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 partes en peso por 100 partes del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo.

15 El agente estabilizador puede incluir uno o más antioxidantes primarios del tipo de eliminadores de radicales libres que actúan terminando la propagación de las reacciones en cadena que aceleran el proceso de oxidación, tales como antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, antioxidantes fenólicos polihidroxicos y antioxidantes de amina secundaria. El agente estabilizador puede también incluir uno o más antioxidantes primarios en combinación con un antioxidante secundario del tipo reductor que es capaz de romper o descomponer los productos de oxidación, tales como organofosfitos, ésteres de ácidos tiopropiónicos, tiocarbamatos y ditiocarbamato. Los materiales oxidantes y/u oxidados, particularmente ácidos grasos o grasas, pueden separarse del material amiláceo por extracción con disolvente con un alcohol, un disolvente de hidro

-carburo, o un disolvente de hidrocarburo halogenado que no fraccionará el almidón.

5 El material amiláceo estabilizado puede incorporarse en varias espumas de poliuretano, incluyendo las espumas rígidas, semi-rígidas o semi-flexibles, flexibles y de alta resiliencia, sin afectar perjudicialmente la formación de espuma o sus características de curado. Las propiedades físicas de las espumas resultantes son comparables y en algún aspecto superiores, a las espumas de poliuretano convencionales incluso aunque se sustituya una parte sustancial del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo más caro por un material amiláceo de bajo coste.

10 Como se ha mencionado antes, un material amiláceo estabilizado de acuerdo con el invento puede incorporarse en espumas de poliuretano rígidas, semi-rígidas o semi-flexibles, flexibles o de elevada resiliencia. Estas espumas se preparan haciendo reaccionar un compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo con un poliisocianato orgánico en presencia de un agente de expansión y, opcionalmente, en presencia de catalizadores, estabilizadores, tensioactivos, agentes de reticulación, plastificantes, colorantes, cargas y pigmentos. La diferencia básica entre las espumas de poliuretano del invento y las espumas convencionales es que una porción del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo se sustituye por un material amiláceo estabilizado.

15 Los ingredientes de formación de espuma pueden combinarse y hacerse reaccionar en una sola etapa por la técnica llamada de "una sola operación". Alternativamente, los compuestos que contienen hidrógeno activo pue-

den hacerse reaccionar con una cantidad en exceso del poliisocianato en una primera etapa formando un prepolímero que contiene grupos isocianatos libres y reaccionar subsiguientemente en una segunda etapa con agua produciendo el producto en espuma.

Generalmente, puede emplearse cualquier compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo conocido que reaccione con los poliisocianatos orgánicos en presencia de un agente de expansión produciendo los productos de espuma de poliuretano. Los grupos que contienen hidrógeno representativos incluyen $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SH$, $-NH$, $-CSNH_2$, $-CONH_2$, $-SO_2NH_2$ y $-SO_2OH$. Los compuestos que contienen hidrógeno activo adecuados incluyen polioles, tales como poliésteres que contiene polihidroxilo, poliésteres polioxialcohilén-poliéteres, politioéteres, compuestos de fósforo que contienen polihidroxilo y poliacetales; poliaminas; poliamidas; y poliestearámidas. Generalmente se prefieren los poliésteres que contienen polihidroxilo y los polioxialcohilén-poliésteres siendo los más preferidos los polioxialcohilén-poliéteres debido a su coste más bajo.

Los polioxialcohilén-poliéteres empleados son muy conocidos. Pueden ser bien lineales o ramificados y tienen usualmente un peso molecular de alrededor de 200 a 8000. El poliéter particular empleado depende en un amplio grado del tipo de espuma que se prepara. Como es bien conocido, los poliéteres que tienen pesos moleculares en el extremo más inferior del intervalo anterior, por ejemplo aproximadamente 200 a aproximadamente 1000, y que tienen una funcionalidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 se emplean para preparar espumas rígidas, mientras que

los poliéteres que tienen pesos moleculares en el extremo superior del intervalo anterior, por ejemplo aproximadamente 4000 a aproximadamente 8000, y que tienen una funcionalidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, se emplean para preparar espumas de elevada resiliencia. Los poliéteres de peso molecular intermedio se emplean generalmente para preparar espumas semi-rígidas o semi-flexibles y espumas flexibles.

Los poliéteres particularmente adecuados incluyen aductos de óxido de alcoholeno lineales o ramificados de alcoholes polivalentes. Los óxidos de alcoholeno adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de amileno y homopolímeros o copolímeros de bloques de estos óxidos de alcoholeno. Los iniciadores de polimerización adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, dietilenglicol, etilendiamina, productos de condensación de fenol-formaldehído, productos de condensación de anilina-formaldehído, pentaeritrita, sorbita, sacarosa y similares. Los poliéteres injertados o también llamados "polímeros/polioles" que incluyen un polímero vinílico, tal como poliacrilonitrilo y poliestireno, pueden emplearse reticulados en una cadena principal de poliéter.

Los poliéteres preferidos son homopolímeros y copolímeros de bloques de óxido de propileno y otro óxido de alcoholeno y más preferiblemente son copolímeros de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno, siendo el bloque exterior óxido de etileno. Los poliéteres injertados preferidos incluyen polímeros vinílicos injerta-

dos a este tipo de copolímeros de bloques. Las espumas de elevada resiliencia se preparan comunmente a partir de una mezcla de un copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y un poliéster con injerto. Se ha encontrado que la parte principal o todo el poliéster con injerto puede sustituirse por un material amiláceo estabilizado de acuerdo con el invento.

Los poliésteres pueden contener grupos hidroxilo primarios y secundarios. Para espumas moldeadas semi-flexibles, flexibles y de elevada resiliencia, preferiblemente al menos el 50% y más preferiblemente al menos el 60% de los grupos hidroxilo terminales son primarios. El peso equivalente por grupo hidroxilo está generalmente en el intervalo de alrededor de 70 a alrededor de 2500. El peso equivalente por grupo hidroxilo es usualmente tan bajo como desde 70 hasta tan alto como 200 para espumas rígidas, aproximadamente 750 a aproximadamente 2500 para espumas flexibles y de elevada resiliencia y aproximadamente 300 a aproximadamente 1800 para espumas semi-flexibles.

Los poliésteres pueden ser poliésteres lineales o ramificados adecuados, particularmente poliésteres terminados en hidroxilo alcohólico obtenidos por la reacción de un ácido policarboxílico, tal como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y similares, y un alcohol polivalente, tal como etilen-, dietilen- o trietilen-glicol, propilenglicoles, butilenglicoles, pentanodiolos, neopentilen-glicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita y similares. Un poliéster típico para las espumas flexibles se produce a partir de un ácido alifáti-

5 co, tal como ácido adípico, dietilen-glicol, y una pequeña cantidad de trimetilolpropano. Un poliéster típico para espumas rígidas se produce a partir de una mezcla de ácidos alifáticos y cíclicos, tal como ácidos adípico y ftálico, y un triol, tal como glicerina o trimetilolpropano. Como se emplea en la presente memoria, el término "poliéster" incluye aminas de poliéster producidas incluyendo una amina, tal como etilendiamina, o un ácido amino-carboxílico en la mezcla de reacción.

10 Los compuestos de fósforo que contienen polihidroxilo que pueden emplearse como compuestos orgánicos que contienen hidrógeno activo incluyen los descritos en la patente de EE.UU. 3.639.542.

15 Los poliacetales adecuados que pueden emplearse como el compuesto orgánico que contiene un grupo hidrógeno activo o condensado con óxidos de alcoholeno para formar un poliol incluyen productos de reacción de un aldehído, tal como formaldehído, paraldehído, butiraldehído y similares, con uno de los alcoholes polivalentes antes mencionados para la preparación de poliéster.

20 Las poliaminas adecuadas que pueden emplearse como compuesto orgánico que contiene un grupo hidrógeno activo incluyen etilendiamina, 2,4-diaminotolueno, etanolamina, piperazina y similares.

25 Las poliaminas adecuadas incluyen polímeros lineales que tienen grupos carbodiamida repetidos como una parte integral de la cadena polímera, por ejemplo un ácido policarboxílico y una poliamina, tal como ácido dicarboxílico y una alcoholen-diamina. También, pueden prepararse las poliaminas por polimerización por condensación de lacta-

mas.

5 Los materiales amiláceos adecuados incluyen fracciones que llevan alto contenido de almidón de varios cereales y tubérculos, tales como maíz, arroz, trigo, cebada, sorgo, patata y tapioca; y variedades céreas y ricas en amilosa de maíz, sorgo, trigo y similares. El material amiláceo puede estar en forma de un producto molido en seco o molido en húmedo, tal como harina o un almidón. Puede emplearse en forma no modificada o modificada por tratamiento con ácidos, álcalis y enzimas o con agentes oxidantes, eterificantes o esterificantes. También, puede modificarse térmicamente produciendo almidones y harinas pregelatinizados o produciendo dextrinas y similares. Los materiales amiláceos pregelatinizados, que son particularmente adecuados, incluyen productos preparados a partir de almidones y harinas en extrusores-cocederos, laminadores con vapor, laminadores calentados con gas y similares. Estos productos pregelatinizados pueden emplearse sin tratamiento adicional o modificados con un ácido u otros agentes de modificación tal como los descritos en la patente de EE.UU. 3.983.084.

15 En materiales amiláceos que no han sido modificados, un número de grupos hidroxilo presentes en los gránulos de almidón se unen en regiones muy cristalinas y, aparentemente por esta razón, no son capaces de reaccionar rápidamente con los grupos isocianato. Se ha encontrado generalmente que las espumas preparadas con materiales amiláceos pregelatinizados tienen características de curado y propiedades físicas superiores. Aunque no se comprende completamente en este momento, parece que los materia-

5 les amiláceos pregelatinizados son más reactivos debido a que la mayor parte de los grupos hidroxilo están más accesibles para la reacción en virtud del hinchamiento y ruptura del gránulo de almidón que ocurre durante el procedimiento de gelatinización. Por consiguiente, los materiales amiláceos pregelatinizados son actualmente preferidos, siendo los más preferidos los almidones y harinas de cereales pregelatinizados.

10 La cantidad de material amiláceo empleada puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 90, preferiblemente alrededor de 20 a alrededor de 60, y más preferiblemente alrededor de 30 a alrededor de 45, partes en peso por 100 partes de compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo empleado en el sistema de
15 reacción de formación de espuma. El producto de espuma final contiene aproximadamente 3 a aproximadamente 35, preferiblemente alrededor de 10 a alrededor de 25, y más preferiblemente alrededor de 15 a alrededor de 20% en peso del material amiláceo, basado en un peso total de la espuma.

20 Los materiales amiláceos contienen generalmente alguna cantidad de humedad que puede variar en un intervalo relativamente amplio dependiendo de la fuente del material amiláceo particular, el tipo de tratamiento, las condiciones atmosféricas durante el almacenamiento, el
25 transporte y la manipulación, etc. La humedad presente en el material amiláceo puede participar en la reacción de formación de espuma y originar una velocidad de formación de espuma no uniforme que puede afectar adversamente a las características físicas del producto de espuma final. Por
30 consiguiente, es muy deseable emplear materiales amiláceos

que estén sustancialmente libres de humedad con el fin de obtener un sistema de reacción que tenga una estequiometría equilibrada, previamente determinada de equivalentes isocianato y equivalentes de hidrógeno reactivos que producirán una espuma final que tenga el equilibrio propio de estos equivalentes.

Para satisfacer este desideratum, el contenido de humedad del material amiláceo se ajusta preferiblemente en el extremo inferior del intervalo a menos de aproximadamente 1% en peso antes de la introducción en el sistema formador de la espuma. Esto puede realizarse convenientemente empleando una técnica de secado adecuada, tal como secado al vacío, secado súbito, secado por pulverización o secado en aire a una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 120°C durante alrededor de 6 a alrededor de 24 horas o hasta que se obtenga un peso constante.

Como se ha mencionado antes, se ha encontrado que muchos materiales amiláceos, particularmente almidones y harinas de cereales, contienen productos de oxidación que interfieren con la reacción de formación de espuma después de ser almacenados durante algún tiempo a condiciones ambientes o secados en una atmósfera oxidante. Los almidones y harinas de maíz y otros productos cereales contienen típicamente polisacáridos, proteínas y grasas. Alguna parte del producto cereal se oxida aparentemente formando productos de oxidación, tales como hidroperóxidos, peróxidos, ozónidos, etc, que tienden a interferir con la reacción de formación de espuma. No se comprende completamente en este momento si estos productos de oxidación se forman predominantemente a partir de la parte de ácido graso del pro

ducto de cereal o si se forman también parcialmente a partir de las fracciones de proteínas o hidratos de carbono. En cualquier caso, las espumas de poliuretano que incorporan un material amiláceo que contiene productos de oxidación no pueden curarse frecuentemente en condiciones normales y a menudo tienen malas propiedades físicas.

Este problema se minimiza estabilizando el material amiláceo frente a la oxidación antes del secado. Dicha estabilización se efectúa tratando el material amiláceo con un agente estabilizador que incluye una cantidad eficaz de uno o más oxidantes capaces de inhibir la formación de productos de oxidación o, alternativamente, separando sustancialmente cualquiera, o al menos una parte importante, de los materiales oxidables y/u oxidados, particularmente ácidos grasos o grasas, contenidos en el material amiláceo. Actualmente se prefiere el empleo de un agente estabilizador debido a sus costes de tratamiento inferior.

Los antioxidantes adecuados para emplear como agentes estabilizadores incluyen los que actúan en forma de eliminadores de radicales libres y los que actúan más parecidos a un agente reductor y rompen o descomponen los productos de oxidación. El primer tipo de antioxidantes actúa principalmente para terminar la propagación de las reacciones en cadena que aceleran el procedimiento de oxidación. Es decir, sirven para minimizar la formación de hidroperóxidos, peróxidos, ozónidos y productos similares que tienden a interferir con la reacción de la formación de espuma y, por consiguiente, se denominan en la presente memoria antioxidantes primarios. El segundo tipo de an

5 -antioxidantes son más eficaces en romper o descomponer hidro-
peróxidos, peróxidos, ozónidos y productos de oxidación si-
milares en los compuestos de hidroxilo, aldehidos, ácidos,
etc., que no interfieren generalmente con la reacción y
por consiguiente, se denominan en la presente memoria an-
tioxidantes secundarios. Los agentes estabilizadores que
incluyen una mezcla de antioxidantes primarios y secunda-
rios se ha encontrado que son particularmente eficaces y
actualmente son los preferidos.

10 Los antioxidantes primarios adecuados inclu-
yen antioxidantes convencionales conocidos como eliminado-
res de radicales libres tales como antioxidantes fenólicos,
tanto fenólicos estéricamente impedidos como fenólicos po-
livalentes, y aminas secundarias.

15 Ejemplos representativos de antioxidantes fe-
nólicos estéricamente impedidos adecuados incluyen fenoles
alcoholados, tales como hidroxitolueno butilado (2,6-di-
-terc-butil-p-cresol), hidroxianisol butilado (15% de 2-
-terc-butil-4-hidroxianisol y 85% de 3-terc-butil-4-hidro-
20 xianisol), 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetil-fenol y 2,6-di-
-terc-butil-4-estearil-fenol; alcoholiden-bisfenoles, tales
como 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-p-cresol), 2,2'-butili-
den-bis-(6-terc-butil-m-cresol), 4,4'-butiliden-bis-(6-
-terc-butil-m-cresol), 4,4'-ciclohexiliden-bis-(2-ciclohe-
25 xilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2,5-di-terc-butilfenol), y
2,2'-metilen-bis-6-(1-metilciclohexil)-p-cresol; tiobisfe-
noles que son los productos de reacción de cloruro de azu-
fre y fenoles alcoholados, tales como 4,4'-tio-bis-(6-terc-
-butil-m-cresol), tio-bis-(di-sec-amil-fenol) y el produc-
to de reacción de 6-terc-butil-m-cresol y cloruro de azu-
30 fre; polifenoles, tales como 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-

5 -5-terc-butilfenil)butano, tetraquis[metilen-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-cinamato)]-metano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)-benceno, éter de di-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil), di-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)-metano, 2,4,6-tri-(3',5'-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)-fenól, 2,4,6-tri-(3',5'-di-terc-butyl-4'-hidroxibencil)-mesitileno; tiodietilen-bis-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi)-hidrocinamato; y los tocoferoles.

10 Ejemplos representativos de antioxidantes fenólicos polivalentes adecuados incluyen ésteres de ácido gálico, tales como galato de propilo, galato de octilo y galato de dodecilo; ácido nordihidroguayarático (2,3-dimetil-1,4-bis-(3,4-dihidroxifenil)-butano, 2,4,5-trihidroxibutirofenona; p-terc-butyl-catecol, catecol y similares.

15 Ejemplos representativos de aminas secundarias adecuadas incluyen difenilaminas, tales como octil-difenilamina; fenilen-diaminas, tales como N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina; alcoholendiaminas, tales como N,N'-difeniletildiamina; y naftilaminas, tales como fenil- β -naftilamina y betametil-naftilamina.

20 Otros antioxidantes eliminadores de radicales libres adecuados incluyen goma de guayaco y etoxiguin.

25 Antioxidantes secundarios adecuados incluyen organofosfitos o fosfitos de arilo alcoholados, particularmente fosfitos de fenol alcoholados tales como fosfito de (tris)-nonil-fenilo y fosfitos de fenol estéricamente impedidos, ésteres de ácidos tiopropiónicos, tales como dilauriltiopropionato, tiocarbamatos, ditiocarbamatos y similares. Se ha encontrado que el dilauriltiodipropionato es
30 particularmente eficaz y actualmente es el antioxidante se

—cundario preferido.

El agente estabilizante, bien uno o más anti-oxidantes primarios solos o una mezcla de antioxidantes primarios y secundarios, se mezcla con el material amiláceo de una forma adecuada. Por ejemplo, el (los) antioxidante(s) puede(n) disolverse en un disolvente adecuado que no fraccione o afecte perjudicialmente de otra forma a la parte de almidón del material amiláceo y la solución resultante se mezcla exhaustivamente con el material amiláceo en un equipo de mezcla convencional. Los disolventes adecuados incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol (pero no butanol y otros alcoholes que fraccionen el almidón); cetonas, tales como metiletilcetona; hidrocarburos, tales como hexano, pentano, heptano y penteno; e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloruro de etileno y similares. Alternativamente, el (los) antioxidante(s) puede(n) mezclarse en seco con el material amiláceo en un aparato de mezcla convencional, tal como un mezclador Waring, un mezclador de cintas o un mezclador de gran intensidad.

La cantidad de agente estabilizador mezclada con el material amiláceo varía dependiendo del material amiláceo particular que ha de tratarse, en tanto que se añada una cantidad eficaz del (los) antioxidante(s) para inhibir la formación de cualquier cantidad apreciable de productos de oxidación en el material amiláceo por exposición a una atmósfera oxidante durante el secado o almacenamiento antes del secado. Generalmente, la cantidad del (los) antioxidante(s) puede variar desde unas cuantas partes por millón hasta 1% en peso o más, basado en el peso

total del material amiláceo antes del secado. La cantidad de agente estabilizador empleado, como el peso de antioxidante(s) es preferiblemente de alrededor de 0,03 a alrededor de 0,6, más preferiblemente de alrededor de 0,1 a alrededor de 0,5% en peso, basado en el peso total del material amiláceo antes del secado. Cuando se emplea una mezcla de antioxidantes primarios y secundarios, la proporción del antioxidante primario es generalmente menor que la del antioxidante secundario.

10 Como se ha mencionado antes, el material amiláceo también puede estabilizarse separando sustancialmente todo, o al menos una parte principal, de los materiales oxidables y/u oxidados, particularmente ácidos grasos o grasas. Esto puede realizarse convenientemente extrayendo los materiales oxidables y/u oxidados con un disolvente orgánico adecuado que no fracciona o afecta perjudicialmente de otro modo a la parte de almidón del material amiláceo. Los disolventes adecuados para este fin incluyen los antes mencionados para emplear en el agente estabilizador.

20 Después de haber sido estabilizado el material amiláceo, bien por tratamiento con un agente estabilizador o por separación de los materiales oxidables y/u oxidados, puede secarse hasta el contenido de humedad deseado para su empleo en el sistema de reacción de formación de espuma. Si el material amiláceo estabilizado seco no ha de emplearse en un período de tiempo relativamente corto después del secado, debe almacenarse en un recipiente exento de humedad o empaquetarse para futuros empleos. Como se ha indicado antes, pueden formarse productos de oxidación no deseables durante el almacenamiento prolongado de

materiales amiláceos en condiciones atmosféricas. Por con
siguiente, el material amiláceo debe estabilizarse en la
etapa de tratamiento más temprana posible siempre que sea
antes del secado. Por ejemplo, cuando se emplea un almi-
5 dón o harina de cereal pregelatinizado, el agente estabili-
zador puede mezclarse con él antes del procedimiento de ge
latinización o en un tiempo relativamente corto después,
pero antes del almacenamiento.

Los poliisocianatos orgánicos empleados pue-
10 den ser poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifá-
ticos. Se prefieren los poliisocianatos aromáticos. Ejem-
plos representativos de poliisocianatos adecuados incluyen
diisocianatos tales como m-fenilen-diisocianato, toluen-
-2,4-diisocianatos, toluen-2,6-diisocianato, mezclas de
15 2,4- y 2,6-toluen-diisocianato, hexameten-1,6-diisociana-
to, tetrameten-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diiso-
cianato, hexahidrotolilen-diisocianato (e isómeros), nafti-
len-1,5-diisocianato, l-metoxifenil-2,4-diisocianato, dife-
nilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4'-bifenilen-diisocianato,
20 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-
-bifenil-diisocianato y 3,3'-dimetildifenil-metano-4,4'-di-
isocianato; los triisocianatos tales como 4,4',4'-trifenil-
-metano-triisocianato, polimetilen-polifenil-isocianato y
toluen-2,4,6-triisocianato; y los tetraisocianatos tales
25 como 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2',5,5'-tetraisocianato.

Pueden emplearse poliisocianatos brutos, ta-
les como difenilmetano-diisocianato bruto y sus derivados
obtenidos por fosgenación de condensados de anilina-formal-
dehído y toluen-diisocianatos brutos obtenidos por fosgena-
30 ción de una mezcla de toluendiaminas.

Se emplea agua como agente de expansión primario para la mayor parte de las espumas flexibles, semi-flexibles y de alta resiliencia. El agua reacciona con el poliisocianato produciendo dióxido de carbono que proporciona la expansión deseada y la formación de celdillas y uniones de urea que son una fuente adicional de hidrógeno activo en el sistema de reacción. La cantidad de agua empleada está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, más preferiblemente alrededor de 2,5 a 5, partes en peso por 100 partes del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo. La densidad puede reducirse aumentando la cantidad de agua y poliisocianato; sin embargo, la dureza de la espuma generalmente no se reducirá. Cuando se desean espumas blandas de densidad inferior, puede añadirse un agente de expansión orgánico convencional como agente de expansión auxiliar. Para las espumas rígidas en las que se desean buenas propiedades de aislamiento, también se emplean agentes de expansión auxiliares.

Los agentes de expansión auxiliares adecuados incluyen líquidos de bajo punto de ebullición que se vaporizan a la temperatura de reacción exotérmica de la mezcla de reacción, por ejemplo tienen puntos de ebullición menores de 100°C, y son inertes con respecto a los poliisocianatos. Ejemplos representativos de dichos líquidos incluyen hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como pentano, hexano, heptano, penteno y hepteno e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloruro de vinilideno, tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorometano, monoclorodifluorome

-tano, diclorotetrafluoroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-tri
fluoroetano, dibromofluorometano y monobromotrifluorometa
no. Pueden usarse mezclas de estos líquidos. Son particu
larmente útiles para empleo en espumas rígidas los fluoro-
5 carbonos, puesto que presentan un buen comportamiento en
aislamiento.

El catalizador empleado puede ser cualquier
catalizador convencional conocido para catalizar la reac-
ción de isocianato y consiste generalmente en aminas ter-
10 ciararias, compuestos organo-metálicos o sus mezclas. Las
aminas terciarias adecuadas incluyen trietilendiamina,
trietilamina, trietanolamina, N-etilmorfolina, N,N-dimetil-
-ciclohexilamina, N-metil-diciclohexilamina, N,N-dimetil
bencilamina, éter de bis(dimetilamino-etilo), éter de bis
15 (dimetilamino-propilo), tetrametil-1,3-butanodiamina y si
milares.

Catalizadores organo-metálicos adecuados in-
cluyen acilatos de estaño, tales como octoato estannoso,
compuestos de estaño, tales como cloruro estannoso, y sa-
20 les de estaño de ácidos carboxílicos, tales como hexoato
de dibutilestaño-di-2-etilo.

La cantidad total de catalizadores empleada
está usualmente en el intervalo de alrededor de 0,02 a al-
rededor de 3, preferiblemente alrededor de 0,05 a alrede-
25 dor de 1,5, partes en peso por 100 partes del compuesto or-
gánico que contiene hidrógeno activo. Los catalizadores
de amina terciaria se emplean generalmente en cantidades
que varían desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamen-
tete 1 parte en peso por 100 partes del compuesto orgánico
30 que contiene hidrógeno activo y los catalizadores organo-

5 -metálicos se emplean usualmente en cantidades que varían desde aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 0,5 partes en peso por 100 partes del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo. Como es bien sabido, las mezclas de catalizadores de amina terciaria y organo-metálicos se emplean para diversos tipos de espumas.

10 Cuando se desean espumas más duras, puede añadirse al sistema de reacción un agente de reticulación convencional. Los agentes de reticulación adecuados incluyen trietanolamina, triisopropanilamina, N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina, óxido de 1,2-alcoholeno de peso molecular inferior, aductos de trimetilol-propano, glicerina, pentaeritrita, sorbita y similares. Los materiales amiláceos parece que actúan como un agente de reticulación en el sistema de reacción. Por consiguiente, no se requieren usualmente agentes de reticulación empleados comúnmente en los procedimientos de la técnica anterior para preparar espumas relativamente rígidas o semi-flexibles "muertas" empleadas como amortiguadores de choques, particularmente cuando se emplea grandes cantidades de un material amiláceo y/o no se desea una rigidez excesiva. La presencia de agentes reticulantes en las formulaciones de espuma de la técnica anterior significa generalmente que debe emplearse un índice de isocianato menor de 100 con el fin de obtener una estructura de celdillas abiertas. Una de las ventajas del invento es que todo o algo del agente reticulante puede sustituirse por el material amiláceo, lo que significa que puede emplearse un índice de isocianato de 100 o superior y todavía obtener una estructura de celdillas abiertas.

15

20

25

30

Aunque no es absolutamente necesario en muchos casos, pueden emplearse tensioactivos convencionales para minimizar el aplastamiento de la espuma, particularmente en los bordes del molde, y mejorar el tamaño más uniforme de las celdillas. Los tensioactivos adecuados incluyen copolímeros de siloxano-oxialcoholeno muy conocidos y otros fluidos de organopolisiloxano, alcoholfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados y copolímeros de bloques de polioxialcoholeno. Cuando se emplean, la cantidad de tensioactivo está generalmente alrededor de 0,1 a alrededor de 2 partes en peso por 100 partes del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo.

Puesto que los materiales amiláceos son generalmente biodegradables, puede ser deseable añadir una pequeña cantidad de un milducida adecuado para algunas aplicaciones. Los milducidas adecuados incluyen derivados de mercurio, arsénico y estaño, tales como salicilato de tributilestaño (por ejemplo Cotin 234, vendido por Cosan Corp.) y 10,10'-oxibis-fenoxiarsina (por ejemplo Vinyzene BP-5-2-DOP, vendido por Ventron Corp.). Cuando se emplea, la cantidad de milducida está generalmente alrededor de 0,03 a alrededor de 3 partes por 100 partes del material amiláceo.

Si se desea, puede incorporarse en la mezcla de reacción que forma la espuma diversas cargas, colorantes y pigmentos adecuados, tal como negro de humo.

El empleo de materiales amiláceos estabilizados en espumas de poliuretano proporciona diversas ventajas. Primero, los materiales amiláceos son de modo general considerablemente menos costosos que los polioles con-

vencionales. Por consiguiente, el coste de los materiales de partida puede reducirse sustancialmente. Segundo, las espumas semiflexibles que contienen un material amiláceo presentan generalmente un módulo mayor por unidad de densidad lo que significa que se requieren menores cantidades de materiales de partida para producir espumas que tienen características absorbedoras del choque. Tercero, se ha encontrado que los materiales amiláceos son más eficaces que los copolímeros de injerto empleados normalmente en espumas de alta resiliencia respecto a la cantidad de material requerido para impartir características de compresión/ desviación dadas. De nuevo, esto significa que pueden emplearse menores cantidades de materiales de partida.

Sin una elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica puede utilizar empleando la descripción anterior, el presente invento en su grado más amplio. Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar el invento y no han de ser considerados como limitaciones al mismo.

20

EJEMPLO 1

Se prepararon dos espumas de poliuretano flexibles con una máquina de espumación de laboratorio convencional (Martin Sweet, MOD MOD 3A). Una espuma (experimento 1) no incluía un material amiláceo y la otra espuma (experimento 2) incluía una harina de maíz pregelatinizada que había sido almacenada en las condiciones atmosféricas durante al menos doce meses antes de ser secada en una estufa con circulación de aire a 110-120°C durante al menos 24 horas hasta que se obtuvo un peso constante. Las condi

30

31019

ciones de formulación y de formación de espuma empleadas fueron las siguientes:

	<u>Experimen</u> <u>to 1</u>	<u>Experimen</u> <u>to 2</u>
5	<u>Corrientes de polirol premezclada,</u> <u>partes en peso</u>	
	100,0	100,0
	4,5	4,5
	1,0	-
	-	1,0
10	0,09	0,2
	0,225	-
	-	41,3
	4,0	4,0
15	<u>109,815</u>	<u>151,0</u>
	<u>Corriente de isocianato, partes</u> <u>en peso</u>	
	59,0	55,3
20	<u>Relación de mezcla</u>	
	Corriente de polirol: corriente de isocianato, a aproximadamen te 30°C.	
	100:53,7	100:36,6

25 Notas: (1) VORANOL 3140 vendido por Dow Chemical Co., un copolímero de bloques de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno que tiene un número de hidroxilo de 45,5.

30 (2) SILICONE DC-196 vendido por Dow Corning Corporation, un tensioactivo de copolímero de bloques de polisiloxano- polioxialcoholeno- sili

cona.

5

(3) SILICONE DC-198 vendido por Dow Corning Corporation, un tensioactivo de copolímero de bloques de polisiloxano-polioxi~~al~~cohileno-silicona.

(4) NIAX A-1 vendido por Union Carbide Corpn., una solución al 70% de éter de bis-(dime~~ti~~laminoetilo) en dipropilenglicol.

(5) T-9 vendido por M&T Chemicals. Inc.

10

(6) Freon 11B, vendido por DuPont, tricloromono~~flu~~orometano estabilizado con alocimeno

(7) MONDUR TD-80 vendido por Mobay Chemical Corp., una mezcla de 80/20 de 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianatos.

15

Las mezclas de reacción resultantes se vertieron en copas de papel para helado revestidas de polietileno de 1,14 litros. La espuma del experimento 1 tenía un tiempo de crema de 14 segundos y un tiempo de subida de 95 segundos y la espuma del experimento 2 tenía un tiempo de crema de 21 segundos y un tiempo de subida de 260 segundos. El producto del experimento 1 tenía una buena resistencia a la tracción inicial. El producto del experimento 2 dejaba de subir antes de lo normal, tenía muchas celdillas gruesas, no tenía prácticamente resistencia y se desmenuzaba por compresión.

20

25

EJEMPLO 2

Se prepararon volúmenes de espuma de 0,9 metros de largo, 0,6 metros de ancho y 0,6 metros de alto, a partir de las mezclas de reacción del Ejemplo 1. Las espu

30

mas se curaron durante aproximadamente una semana en condi-
ciones atmosféricas. Se determinaron las propiedades físic
cas siguientes de la espuma del experimento 1 por procedi-
mientos ASTM típicos. Densidad = 21,79 g/l, resistencia
5 al desgarramiento = 23,57 kg/m, resistencia a la tracción
= 1,08 kg/cm², alargamiento = 172%, deformación por compresión
(24 horas a 70°C y una compresión del 90%) = 13,1%.
La espuma del experimento 2 alcanzó solamente alrededor de
1/2 del volumen esperado, curó extremadamente despacio, y
10 no pudieron ensayarse sus propiedades físicas debido a que
se desintegró al tocarla.

EJEMPLO 3

Dos materiales amiláceos, (1) una harina de
15 maíz gelatinizada preparada por un procedimiento de extru-
sión-cocción y (2) una harina de maíz no modificada, se se-
caron en una estufa con circulación de aire a 110-120°C
hasta que se obtuvo un peso constante, es decir durante
aproximadamente 48 horas. Una parte de cada harina se se-
20 có sin estabilización y otra parte se estabilizó antes del
secado. El agente estabilizador empleado era una mezcla
de dilauriltiodiuronato (A) y bis(3,5-di-terc-butyl-4-
-hidroxi)-hidrocinamato de tiodietileno (B), ambos disuel-
tos en metiletilcetona. El almidón se introdujo en un mez-
25 clador convencional y el mezclador se hizo trabajar a un
ajuste de velocidad baja o media, mientras se añadieron
lentamente al mezclador cantidades de las soluciones equi-
valentes a 0,3% en peso de (A) y 0,1% en peso de (B), basa-
das en el peso del material amiláceo.

30 Las harinas secas, tanto las estabilizadas co

mo las no estabilizadas, se incluyeron como ingredientes en las espumas de poliuretano flexibles que tenían la formulación siguiente.

5	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol (1)	100,0
	Agua	4,5
	Tensioactivo de silicona (8)	1,0
	Eter de bis(2-dimetilaminoetilo) (4)	0,1
10	Octoato estannoso	0,3
	Harina de maíz	41,3
	Agente de expansión de fluorocarbono (6)	4,0
	Toluendiisocianato (7)	57,3

Notas: (1) hasta (7) véase el Ejemplo 1

15 (8) L-550 vendido por Union Carbide Corpn., un tensioactivo de polioxialcoholeno-poli siloxano.

20 Todos los ingredientes, excepto el isocianato, se añadieron a copas de papel para helado revestidas con polietileno de 0,57 litros. Se añadieron los últimos el agente de expansión auxiliar y el catalizador. Esta mezcla se agitó durante un corto tiempo después de la adición de cada ingrediente y a continuación durante aproximadamente 25 minutos después que se hubieron añadido todos los ingredientes para asegurar una completa dispersión. Después que se añadió el isocianato, las mezclas de reacción resultantes se agitaron durante unos cuantos segundos y a continuación se trasladaron a copas de papel para helado 30 revestidas de polietileno de 1,14 litros para formación

de espuma. Se midieron los tiempos de crema y los tiempos de subida y las densidades y se observaron la apariencia física de las espumas. Los resultados se resumen en la Tabla I.

5 De estos resultados, puede verse que las espumas de poliuretano que contienen un material amiláceo estabilizado con un agente estabilizador de acuerdo con un aspecto del invento tenían buenas características de estructura de espuma y de resistencia mientras que las espumas hechas con los mismos ingredientes, excepto que no se estabilizó el material amiláceo, tenían malas características de formación de espumas y malas propiedades físicas. Aunque no se comprende completamente en este momento, esta diferencia se origina aparentemente por la presencia de productos de oxidación en el material amiláceo que son perjudiciales para la reacción de formación de espuma.

EJEMPLO 4

20 Se prepararon varias espumas a mano de poliuretano de elevada resiliencia en las que un poliéter de injerto normalmente empleado en espumas de alta resiliencia para impartir buenas características de resistencia a la tracción y al desgarramiento se sustituyó por tres materiales amiláceos diferentes, (1) una harina de maíz pregelatinizado preparado por un procedimiento de extrusión-cocción (2) una harina de maíz molida en seco y (3) una harina de maíz pregelatinizada, hidrolizada con ácido preparada hidrolizando con ácido una harina de maíz y gelatinizándola luego por un procedimiento de extrusión-cocción. Se secó una parte de cada harina sin estabilización y otra parte

se secó después del tratamiento con un agente estabilizador de la misma forma que en el Ejemplo 3, excepto que el agente de estabilización consistía en una mezcla de dilauriltiodiopropionato, 0,3% en peso de la harina y tetraquis [metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-cinamato)]-metano (Irganox 1010 vendido por Ciba-Geigy), 0,1% en peso de la harina. Se emplearon las formulaciones siguientes para cada una de las espumas:

10	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Poliol (9)	80,0
	Material amiláceo	20,0
	Agua	2,8
	Tensioactivo de silicona (10)	1,0
15	Catalizador de amina terciaria (11)	0,12
	Catalizador de amina terciaria (12)	0,8
	Diacilato de dibutilestaño (13)	0,03
	Isocianato (14)	37,4

Notas: (9) VORANOL 4701 vendido por Dow Chemical Co., un aducto con glicerina de óxido de propileno que tiene bloques exteriores de óxido de etileno, un peso molecular de alrededor de 5.000, un peso equivalente de alrededor de 1635, y un contenido de hidroxilo primario de alrededor de 60%.

(10) L-5303 vendido por Union Carbide Corp., un tensioactivo de copolímero de bloques de polioxialcoholeno-polisiloxano.

(11) DABCO 33LV vendido por Air Products Corp., solución al 33% de trietilendiamina en dipro

pilenglicol

(12) NIAX ESN vendido por Union Carbide Corp.

(13) CARSTAN T-52-N-50 vendido por Cincinnati
Milsicron Chemicals, Inc., una solución de
diacilato de dibutilestano en un plastifican
te.

(14) Una mezcla que consiste en 80% en peso de
MONDUR TD80, vendido por Mobay Chemical Co.,
una mezcla 80-20 de 2,4- y 2,6-toluen-diiso
cianatos, y 20% en peso de ISONATE 580, ven
dido por The Upjohn Co., diisocianato de
difenilmetano bruto.

Las espumas a mano se prepararon de la misma
forma en general que se ha descrito en el Ejemplo 3. Se
observaron las características de curado de la espuma y se
midieron las propiedades físicas por procedimientos ASTM
típicos. Los resultados se recogen en la Tabla II.

De estos resultados, puede verse que las es-
pumas de poliuretano de alta resiliencia que contienen di
versos materiales amiláceos estabilizados de acuerdo con
un aspecto del invento tenían excelentes propiedades físi
cas, mientras que las que contenían un material amiláceo
no estabilizado, en la misma cantidad, bien se aplastaban
durante la formación de espuma o presentaban densidades
mayores y deformaciones por compresión.

EJEMPLO 5

Se prepararon espumas a mano flexibles de la
forma descrita en el Ejemplo 3 usando las formulaciones:

del Ejemplo 1. Se usó una harina de maíz pregelatinizada y no estabilizada en un experimento.

5 La espuma que no contiene harina de maíz que se comporta normalmente, tenía una densidad de expansión libre alrededor de 28 g/l, y tenía buenas características de resistencia. Por otro lado, la espuma que contenía la harina de maíz no estabilizada subió considerablemente más despacio, tenía una densidad mucho mayor, y tenía malas ca

10 Una muestra de 100 g de la harina de maíz pregelatinizada se digirió a la temperatura ambiente con 300 g de isopropanol durante un período de 30 minutos. La harina de maíz se separó por filtración del disolvente y se se

15 Una espuma a mano que tiene la misma formulación se preparó por la harina de maíz así estabilizada.

20 La espuma se comportó normalmente, presentando un tiempo de crema de 12 segundos y un tiempo de subida de 165 segundos. Después del curado, el producto de espuma tenía una densidad de 33,6 g/l y tenía buenas características de resistencia. El tratamiento de extracción con disolvente de la harina de maíz separó evidentemente impu

25 De la descripción anterior, un experto en la técnica puede determinar fácilmente las características esenciales del invento y, sin separarse de su espíritu y alcance, puede hacer varios cambios y modificaciones para adaptar el invento a diversos usos y condiciones.

30

31019

TABLA I

CARACTERISTICAS FISICAS Y DE FORMACION DE ESPUMA - ESPUMAS
DEL EJEMPLO 3

	Harina de maíz gela tinizado		Harina de Maíz	
	Estab.	No Estab.	Estab.	No Estab.
<u>CARACTERISTICAS DE FORMACION DE ESPUMA</u>				
Tiempo de crema, seg.	8	8	7	8
Tiempo de subida seg.	150	200	126	192
<u>CARACTERISTICAS FISICAS</u>				
<u>CAS</u>				
Contenido de Mate- rial amiláceo, % en peso	20	20	20	20
Densidad, g/cm ³	0,03428	0,04806	0,03765	0,04277
Observaciones	Buena es- tructura de espuma y resis- tencia a la trac- ción	Grietas fácilmen- te desga- rrables	Buena es- tructura de espuma y resis- tencia a la trac- ción	Grietas, aplasta- miento parcial de la es- puma

TABLA II

CARACTERÍSTICAS DE CURADO Y PROPIEDADES FÍSICAS - ESPUJAS DEL EJEMPLO 4

	Harina de maíz gelatinizado		Harina de maíz		Harina de maíz gelatinizado e hidrolizado con ácido	
	Estab.	No Estab.	Estab.	No Estab.	Estab.	No Estab.
CURADO:						
Tiempo de crema, seg.	15	15	10	10	13	15
Curado en estufa a 100-110°C, hrs.	2	2	2	2	2	2
PROPIEDADES FÍSICAS						
Contenido de material amiláceo, % en peso	14	14	14	14	14	14
Densidad, g/cm ³	0,0386	Aplastada (1)	0,0399	0,0433	0,0398	Aplastada (1)
Deformación por compresión, % (22 h a 70°C, compresión del 90%)	13,0	10,2	8,6	10,4	10,7	8,9
Resiliencia, %	47,2	-	41,7	48,6	50,0	-

Notas: (1) Muestra aplastada durante la formación de espuma.

TABLA II

CARACTERISTICAS DE CURADO Y PROPIEDADES FISICAS - ESPUMAS DEL EJEMPLO 4

	Harina de maíz gelatinizado		Harina
	Estab.	No Estab.	Estab.
<u>CURADO:</u>			
Tiempo de crema, seg.	15	15	10
Curado en estufa a 100-110°C, hrs.	2	2	2
<u>PROPIEDADES FISICAS</u>			
Contenido de material amiláceo, % en peso	14	14	14
Densidad, g/cm ³	0,0386	Aplastada (1)	0,0399
Deformación por compresión, % (22 h a 70°C, compresión del 90%)	13,0	10,2	8,6
Resiliencia, %	47,2	-	41,7

Notas: (1) Muestra aplastada durante la formación de espuma.

TABLA II

ES FISICAS - ESPUMAS DEL EJEMPLO 4

Harina de maíz gelatinizado		Harina de maíz		Harina de maíz gelatinizado e hidrolizado con ácido	
Estab.	No Estab.	Estab.	No Estab.	Estab.	No Estab.
15 2	15 2	10 2	10 2	13 2	15 2
14 0,0386	14 Aplastada ⁽¹⁾	14 0,0399	14 0,0433	14 0,0398	14 Aplastada ⁽¹⁾
13,0 47,2	10,2 -	8,6 41,7	10,4 48,6	10,7 50,0	8,9 -

la formación de es-

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, en el que se hace reaccionar un compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo con un poliisocianato orgánico en presencia de un agente de expansión para formar un sistema de reacción de formación de espuma, caracterizado porque se estabiliza primero un material amiláceo bien (a) mezclando con él un agente estabilizador que incluye una cantidad eficaz de un antioxidante capaz de inhibir la formación de productos de oxidación en dicho material amiláceo durante la exposición a una atmósfera oxidante o (b) separando sustancialmente todo o al menos una parte importante de los materiales oxidables y/u oxidados de dicho material amiláceo; y se añade a continuación a la mezcla de reacción formando uno de sus ingredientes en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 90 partes en peso por 100 partes del compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por la etapa adicional de reducir el contenido de humedad de dicho material amiláceo estabilizado a menos de aproximadamente 1% en peso antes de 30 la adición al sistema de reacción.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque dicho material amiláceo estabilizado se seca hasta un peso constante.

5 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho agente estabilizador incluye un antioxidante primario eliminador de radicales libres.

10 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho agente estabilizador incluye además un antioxidante secundario capaz de descomponer productos de oxidación en dicho material amiláceo.

15 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho antioxidante primario se selecciona del grupo que consiste en antioxidantes fenólicos, antioxidantes de amina secundaria, goma de guayaco, etoxiguin y sus mezclas.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho antioxidante secundario se selecciona del grupo que consiste en fosfitos de arilo alcoholados, ésteres de ácidos tiopropiónicos, tiocarbamatos, ditiocarbamatos y sus mezclas.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque dichos antioxidantes fenólicos son un antioxidante fenólico estéricamente impedido o un antioxidante fenólico polivalente.

30 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque dicho antioxidante de amina secundaria es una difenilamina, una fenilendiamina,

una alcoholendiamina o un antioxidante de naftilamina.

10^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una cantidad suficiente de dicho agente estabilizador se mezcla con dicho material amiláceo añadiéndole al mismo alrededor de 0,03 a alrededor de 0,6% en peso de dicho antioxidante, basado en el peso de dicho material amiláceo.

11^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los materiales oxidables y/u oxidados se separan de dicho material amiláceo por extracción con disolvente.

12^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo es un poliéter o un poliéster que contiene polihidroxilo.

13^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material amiláceo es un producto que lleva almidón de maíz, trigo, cebada, sorgo, patata o tapioca.

14^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13^a, caracterizado porque dicho producto que lleva almidón es un almidón o harina de cereal pregelatinizado.

15^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14^a, caracterizado porque dicho almidón o harina de cereal es un almidón o harina de maíz.

16^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO.

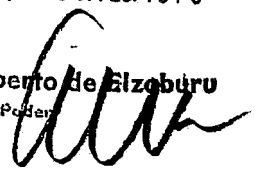
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a mano por una sola cara.

Madrid, 08.FEB.1979

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por Poder



5

10

15

20

25

30

31019

MPB.-