

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) NUMERO	478.078
(22) FECHA DE PRESENTACION	26-Febrero-1.979

A1

478,078

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
881.297	27-2-78	E.U-A
898.274	20-4-78	"
006.951	25-1-79	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K3/36,5/05; C08L75/08	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE POLIURETANO DE ELEVADA RESILIENCIA"

(71) SOLICITANTE (ES)

OLIN CORPORATION (CASE USSN 006.951)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06511, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Kiran B. Chandalia y Henry G. Barnowski

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.274)

MCS/.

POOR QUALITY

Las espumas de poliuretano se preparan comúnmente haciendo reaccionar un poliéter-poliol con un poliisocianato orgánico, en presencia de un agente de soplado y un catalizador de la reacción. Se han empleado diversos poliéter-poliol para preparar tales espumas; la espuma resultante puede variar en propiedades físicas desde muy flexible hasta completamente rígida, dependiendo del índice de hidroxilo del poliol elegido.

En la técnica de preparar espuma flexible de poliuretano, es sabido que utilizando formulaciones formadoras de espuma que incorporan un poliisocianato orgánico muy reactivo y un poliol de alto peso molecular que tiene cierto nivel de contenido de hidroxilo primario, se puede conseguir una espuma con resiliencia perfeccionada y otras propiedades físicas deseables. Tales espumas resultantes han venido a ser llamadas en la técnica espumas "de alta resiliencia". La resiliencia se define como la capacidad de volver a la forma y dimensiones originales tras haber aplicado a y retirado de un cuerpo una fuerza deformadora. En la tecnología de espumas de poliuretano, la industria considera en general que el "factor SAC" es la característica diferenciadora entre las espumas de alta resiliencia y las usuales. Este factor SAC, que es una medida del soporte proporcionado por un material de acolchamiento, es la proporción entre la deflexión por carga de indentación a 65% de deflexión, y la de deflexión por carga de indentación a 25% de deflexión (según ASTM D-1564-64T). Según las normas SPI, las espumas usuales presentan un factor SAC de aproximadamente 1,7 a 2,2; las espumas de alta resiliencia tienen un factor mayor que aproximadamente 2,2 a aproximada--

mente 3,2.

Las espumas de alta resiliencia han hallado amplia aplicación como material de acolchamiento, en mobiliario y camas. Más significativamente, estas espumas se han utilizado en la industria del automóvil para hacer asientos moldeados para automóvil. La aceptación de estas relativamente nuevas espumas se puede atribuir al hecho de que la mayoría de las técnicas de espuma de poliuretano ya establecidas se pueden aplicar fácilmente a las espumas de alta resiliencia. Sin embargo, la estabilización de espuma y el aplastamiento, un área concreta de tecnología, ha resultado ser marcadamente intransferible. Debido a la naturaleza muy reactiva de la mezcla de reacción con la que se preparan las espumas de alta resiliencia, se ha hallado que tales espumas presentan un característico encogimiento antes del curado. Los componentes de mezcla de reacción para espuma usual, que sirven para estabilizar la composición a medida que reacciona, forma espuma y solidifica, son ineficaces para impedir el encogimiento o hundimiento en las reacciones de formación de espuma de alta resiliencia. Además, los estabilizadores usuales tienden realmente a causar importantes huecos, escisiones y encogimiento del producto de espuma.

Se han desarrollado varios enfoques para cumplir con los requisitos de estabilización de las espumas de alta resiliencia. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. nº 3.880.780 enseña el uso de una formulación estabilizada de espuma, que comprende una mezcla seleccionada de poliéter-poliol y poliisocianato, y una amina aromática como agente de curado. En la patente de los EE.UU. nº 3.931.066, se

enseña que una mezcla seleccionada de poliéter-poliol principal y suplementario tiene como resultado un producto de espuma estabilizada. En la patente de los EE.UU. nº 3.933;701 se describen unos diarilpoliisocianatos seleccionados, con puentes de metileno, como útiles para estabilizar la espuma de alta resiliencia frente al aplastamiento antes del curado, poco después de la formación de espuma.

Para conseguir características de estabilidad de formación de espuma y resistencia reforzada a las cargas, se ha hecho también popular el empleo de sistemas de tratamiento de "polímero-poliol" en la producción de espuma de alta resiliencia. Tales polímero-poliol, producidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados y poliols, están ejemplificados por los materiales descritos en las patentes de los EE.UU. nº 3.383.351, 3.652.639 y 3.823.201. Estos polímero-poliol se mezclan comúnmente con poliéter-poliol usuales, y se usan como reactivo poliol de partida.

Otra referencia, la patente de los EE.UU. nº 4.108.791, expone que se pueden conseguir espumas de poliuretano de alta resiliencia, con propiedades de espuma mejoradas, preparando la espuma con poliols que contienen una carga inorgánica, que tiene un valor de pH ajustado de 6-8,5.

Se ha descubierto ahora, según la presente invención, que incorporando una pequeña porción de material en partículas fino seleccionado, dispersado eficazmente en la mezcla de reacción de espuma, la espuma de poliuretano de alta resiliencia se puede estabilizar frente al aplastamiento o encogimiento anterior al curado, mientras se conservan

otras propiedades deseables de la espuma.

Se conocía con anterioridad en la técnica de la espuma de poliuretano el empleo de materia en partículas finas en formulaciones de espuma, ya fuese como carga, por razones económicas, o para comunicar ciertas características físicas al producto de espuma. Por ejemplo, se enseña en la patente de los EE.UU. nº 3.640.920 que se pueden preparar composiciones de espuma aislante, de baja densidad, caracterizadas por una "estabilidad de congelador" favorable, a partir de una mezcla de reacción que contiene aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso de partículas finas, comprendidas entre 0,01 y aproximadamente 250 micras de tamaño.

Otra patente, la patente de los EE.UU. nº 3.441.523, describe el uso de al menos 5 por ciento en peso de materiales de carga en partículas, en el intervalo de tamaño de aproximadamente 2 a 25 micras, para preparar uretanos celulares, flexibles, con carga, sin deterioro de las características físicas importantes.

El uso de una sustancia de carga da comúnmente como resultado unas propiedades físicas inferiores que anulan las ventajas económicas de su utilidad. La patente de los EE.UU. nº 3.150.109 expone otro enfoque para eliminar este problema. Revistiendo los materiales de pigmento de carga comunes con una composición de amina-alcohol, se expone que se puede usar una cantidad apreciable de carga sin afectar significativamente a las propiedades físicas de las espumas de celda abierta, de baja densidad.

Como se ha mencionado antes, la patente de los EE.UU. nº 4.108.791 describe el uso de partículas de carga

inorgánica seleccionada, para perfeccionar las propiedades de la espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia. Esta referencia enseña que para superar eficazmente ciertas deficiencias de la espuma, la carga inorgánica empleada ha de tener un pH de aproximadamente 6,5 a aproximadamente - 8,5, y un tamaño efectivo de partículas menor que aproximadamente 7 micras. Se relacionan diversas cargas inorgánicas adecuadas, incluyendo la sílice ahumada amorfa. Para preparar un material de carga eficaz, las cargas de que se dispone en el comercio, tales como sílice ahumada, que tienen el tamaño de partícula especificado, se tratan con una base o ácido adecuados, según lo imponga cada situación, para ajustar el pH del material a entre 6,5 y 8,5. Cuando para producir espumas de alta resiliencia se usan materiales de carga sin tratar, que tienen un pH fuera del intervalo especificado, se demuestra que se forman espumas inferiores que presentan problemas inaceptables, tales como encojimiento.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que, más que el pH o tamaño inicial de partículas primarias, el grado de dispersión del material en partículas en la mezcla de reacción es un factor crítico en la eficacia de la estabilización. Al mezclarlo en una composición de polioliol, el material en partículas finas experimenta aglomeración, formando racimos de partículas marcadamente mayores que las propias partículas individuales. Se ha hallado que los aglomerados de partículas en una composición de polioliol mezclado presentan comúnmente unos tamaños efectivos más de 100 veces mayores que el tamaño inicial de las partículas individuales. Las formulaciones de reacción de espuma de alta re-

siliciencia que contienen un material en partículas finas -  
que no ha sido mezclado selectivamente para asegurar un ta-  
maño efectivo reducido de las partículas dispersadas, den-  
tro de límites críticos, como aquí se define, no consiguen  
5 evitar un encogimiento inaceptable.

Según la presente invención, la estabilización de  
la reacción de espuma de alta resiliencia se consigue usan-  
do una composición reaccionante de polioli que contiene una  
pequeña proporción de material en partículas finas eficaz-  
mente dispersado. Al practicar el método de la presente in-  
10 vención, el material en partículas finas adecuado se disper-  
sa en la composición de polioli formando una dispersión en  
la que la finura o tamaño máximo efectivo de las partículas,  
o aglomerados de partículas, de la dispersión es menor que  
aproximadamente 75 micras (p.ej. según ASTM D-1210-64).  
15 Tal dispersión se puede conseguir usando mezcladores de al-  
ta cizalla, u otro equipo de mezclado que elimine eficazmen-  
te los aglomerados o reduzca el tamaño de partícula de los  
aglomerados, formando una composición de polioli caracteri-  
zada por características de partículas dispersadas dentro  
20 del intervalo crítico especificado. Preferiblemente, el ta-  
maño de partícula efectivo en la dispersión es menor que -  
aproximadamente 50 micras; más de preferencia aproximada-  
mente 25 micras o menos. Se ha hallado que se prefiere par-  
25 ticularmente un tamaño máximo efectivo de partículas en -  
dispersión comprendido entre aproximadamente 10 y aproxima-  
damente 20 micras.

Los materiales en partículas que se utilizan según  
el método de la presente invención son partículas sólidas  
30 seleccionadas, finamente divididas, que son compatibles con

pero insolubles en la mezcla de reacción de espuma. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño de partícula - primaria medio menor de aproximadamente 75 micras, un área superficial de al menos aproximadamente  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , y presentan una densidad aparente de aproximadamente 16 a aproximadamente  $1041 \text{ g/dm}^3$ . No se dispone comúnmente de materiales presentes en la naturaleza que cumplan con tales criterios físicos, pero se puede preparar sintéticamente un material en partículas adecuado, por métodos conocidos. Son ilustrativos de los materiales en partículas que se pueden usar: los óxidos no metálicos basados en no metales tales como silicio y fósforo, por ejemplo dióxido de silicio, fosfatos y fosfitos; óxidos metálicos, silicatos metálicos y sales metálicas basados en metales tales como magnesio, calcio, titanio, bario, aluminio, hierro, cobre y cinc; polímeros orgánicos sólidos tales como poliestireno, poliacrilonitrilo, poli(alcoholes vinílicos), poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros; polímeros inorgánicos sólidos tales como alcóxidos metálicos polímeros incluyendo poliorganosiloxanometaloxanos (p.ej. politrietilsiloxanoaluminóxano y politrimetilsiloxanotitanóxano), y siliconas; grafito; carbono; y pigmentos orgánicos tales como pigmentos comunes de pinturas; incluyendo ftalocianinas. El carbono en partículas (p.ej. negro de canal) y las partículas de óxido metálico y no metálico inerte, tal como se pueden producir por hidrólisis de cloruros metálicos y no metálicos en una llama de oxígeno-hidrógeno (p.ej. patentes de los EE.UU. n° 3.083.115, 3.086.851 y 3.103.495) son agentes estabilizados preferidos. Son particularmente preferidos los dióxidos de silicio (p.ej. sílice amorfa sintética, hidrófila o

hidrófoba modificada), dióxidos de titanio y óxidos de alu-  
minio, tales como los disponibles comercialmente bajo la  
marca registrada "AEROSIL" de Degussa Corporation, bajo la  
marca registrada "CAB-O-SIL" de Cabot Corporation, y bajo  
5 la marca registrada "SYLOID" de W.R. Greace Co. Tales óxi-  
dos inertes, caracterizados por un tamaño medio de partícu-  
la primaria de aproximadamente 0,007 a aproximadamente 10  
micras, tienen un área superficial de aproximadamente 50, a  
aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, teniendo un pH comprendido entre  
10 aproximadamente 16 a aproximadamente 160 g/dm<sup>3</sup>, son los más  
preferidos.

Según la presente invención, en cualquier etapa -  
de la preparación de los ingredientes de la espuma se mez-  
cla una pequeña proporción de materiales en partículas fi-  
15 nas seleccionados, con la composición reaccionante de po-  
liol, de manera que se dispersen eficazmente las partícu-  
las según se ha especificado. Este agente estabilizador se  
puede añadir en cualquier proporción eficaz para conseguir  
el grado de estabilización deseado para una formulación -  
20 concreta. Ha resultado preferible emplear el agente en par-  
tículas en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1  
y aproximadamente 5,0 por ciento, basado en el peso total -  
de poliol. Más de preferencia, se usa aproximadamente 0,25  
a aproximadamente 1,0 por ciento del agente estabilizador.

25 Para preparar espuma de poliuretano según la pre-  
sente invención, excepto por la inclusión de una proporción  
estabilizadora de material de partículas finas dispersado  
eficazmente, como se ha definido antes, se puede emplear -  
cualquier formulación de espuma de alta resiliencia de la  
30 técnica anterior. Tales formulaciones comprenden diversas

combinaciones de poliéter-poliol, poliisocianatos orgánicos, agentes de formación de espuma y catalizadores de reacción.

El poliéter-poliol es uno que se caracteriza por

5 (1) un peso molecular de al menos aproximadamente 1.500, -  
(2) un núcleo de alcohol polivalente, (3) segmentos de cadena de polioxialcoholeno unidos por uno de sus extremos al núcleo, y (4) una proporción entre grupos finales hidroxilo primario y secundario comprendida entre aproximadamente -  
10 1,5:1 y aproximadamente 5,5:1. Este poliéter se puede preparar por métodos generalmente bien conocidos, en presencia de un catalizador alcalino, primero con óxido de alcoholeno que tiene 3 o más átomos de carbono, y luego con óxido de etileno.

15 El alcohol iniciador que se usa para preparar el poliéter-poliol puede ser cualquier compuesto que tenga 2-8 grupos hidroxilo. Son ilustrativos el etilenglicol, propilenglicol, butilenglicoles tales como 1,3-butilenglicol, pentanodiol, hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, sorbita, pentaeritrita, metilglucósido, sacarosa, mezclas de ellos  
20 y similares. Sin embargo, se prefiere emplear un poliol alifático que tiene 2-4, y más preferiblemente 3-4, grupos hidroxilo, tal como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, sorbita y similares. Los iniciadores más  
25 preferidos son los trioles alifáticos tales como glicerina y trimetilolpropano.

Para preparar el poliéter-poliol, un iniciador de alcohol polivalente tal como se ha descrito antes se condensa en secuencia, en presencia de un catalizador alcalino -  
30

tal como hidróxido potásico, primero con un óxido de alcoholeno que tiene 3-8, preferiblemente 3-4, átomos de carbono, y luego con óxido de etileno. Son ilustrativos de los óxidos de alcoholeno que se condensan primero con el alcohol iniciador el óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, mezclas de ellos, y similares, siendo el más preferido el óxido de propileno. Para efectuar las reacciones de condensación en secuencia, se emplean cantidades de óxido de etileno y óxido de alcoholeno superiores que proporcionen un poliéter que tenga un peso molecular de al menos aproximadamente 1.500, y de preferencia de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000, y en el cual poliéter la proporción entre grupos hidroxilo primario y secundario sea de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 5,5:1, y de preferencia de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1.

Según una realización particularmente preferida de la invención, el poliéter-poliol que se emplea para preparar la espuma de poliuretano es un triol alifático oxipropilado oxietilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 4.500-6.600, y una proporción entre grupos hidroxilo primario y secundario de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 4,5:1.

Para preparar las espumas de la invención, se puede emplear como isocianato reaccionante cualquier poliisocianato orgánico adecuado, o una mezcla de poliisocianatos. Son ilustrativos el toluendiisocianato, tal como las mezclas 80:20 y 65:35 de los isómeros 2,4- y 2,6-, etilendiisocianato, propilendiisocianato, metilen-bis(4-fenil)isocianato, 3,3'-ditoluen-4,4'-diisocianato, hexametil

endiisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, polimetilen-poli-  
lifenilisocianato, mezclas de ellos y similares, Según -  
una realización particularmente preferida de la invención,  
se emplea una mezcla isómera de 2,4- y 2,6-toluendiisocia-  
5 nato en la que la proporción en peso entre el isómero 2,4-  
y el isómero 2,6- es de aproximadamente 60:40 a aproximada-  
mente 90:10, y más de preferencia de aproximadamente 65:35  
a aproximadamente 80:20.

La cantidad total de poliisocianatos que se emplea  
10 debe ser generalmente suficiente para proporcionar al me-  
nos 0,7 grupos NCO por grupo hidroxilo en el sistema de -  
reacción, que comprende el poliéter-poliol así como cual-  
quier material adicional y/o agente de formación de espuma  
presentes en el sistema. En la práctica se emplea usualmen-  
15 te una cantidad total de isocianato reaccionante que pro-  
porcione no más de aproximadamente 1,25 y de preferencia -  
aproximadamente 0,9-1,15, grupos NCO por cada grupo hidro-  
xilo.

Cualquier agente adecuado de formación de espuma,  
20 o mezcla de agentes de formación de espuma, se puede emplear  
para preparar la espuma de poliuretano. Estos incluyen los  
agentes de formación de espuma inorgánicos tales como agua,  
y agentes de formación de espuma orgánicos que contienen -  
hasta 7 átomos de carbono, tales como los hidrocarburos ha-  
25 logenados y los alcanos, alquenos y éteres de bajo peso mo-  
lecular. Agentes de formación de espuma orgánicos ilustra-  
tivos incluyen el monofluorotriclorometano, diclorofluoro-  
metano, diclorodifluorometano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-tri-  
fluoroetano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro  
30 de carbono, metano, etano, etileno, propileno, hexano, éter

5 etílico y éter diisopropílico. Se prefieren el agua y los alcanos polihalogenados de bajo peso molecular, tales como monofluorotriclorometano y diclorodifluorometano, La cantidad de agente de formación de espuma se puede variar dentro de un intervalo razonablemente amplio, como es bien sabido en la técnica. Sin embargo, en general, los alcanos halogenados, por ejemplo, se emplean en cantidad de aproximadamente 2-20 partes por 100 partes en peso del poliéter-poliol; y el agua se emplea en cantidad de aproximadamente 10 1-6 partes por 100 partes en peso del poliéter-poliol.

15 El catalizador empleado para preparar las espumas de la invención puede ser cualquiera de los catalizadores conocidos como útiles para este fin, incluyendo aminas terciarias, sales organometálicas, y mezclas de una sal organometálica con 1 o más aminas terciarias, prefiriéndose esto último. Aminas terciarias típicas incluyen, por ejemplo, trietilamina, trietilendiamina, trimetilamina, tetraetilendiamina, tetraetilbutanodiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, dimetilpiperazina, trimetilaminoetilpiperazina, dimetilciclohexilamina, mezclas de bis(dimetilamino 20 etiléter) y dipropilenglicol, tal como la mezcla en proporción 7:3 en peso de la que se dispone comercialmente bajo la marca registrada "Niax A-1", metildiciclohexilamina, N-ciclohexilmorfolina, dimetilciclohexilamina, metildicta 25 nolamina, mezclas de dimetilciclohexilamina y 2-(3-pentil)-1-dimetilaminociclohexano, tal como la que se puede comprar en el comercio bajo la marca registrada "Polycat", bis(dimetilaminoetilpropiléter), mezclas de trietilendiamina y dipropilenglicol, tales como las mezclas en proporción 30 1:2 y 1:4 en peso que se pueden comprar en el comercio bajo

las marcas registradas "Dabco 33LV" y "Dabco 8020", respectivamente, bis(dimetilaminopropiléter); y mezclas de estos catalizadores. Los catalizadores preferidos de amina terciaria son la trietilendiamina, mezclas de bis(dimetilamino--  
5 etiléter) y dipropilenglicol, dimetilciclohexilamina sola o como mezcla de la misma con 2-(3-pentil)-1-dimetilamino ciclohexano. El catalizador de amina terciaria se usa en proporción de aproximadamente 1,0-1,5, y de preferencia aproximadamente 0,25-0,75, partes por 100 partes en peso -  
10 del poliol total que se emplea para preparar la espuma.

Sales organometálicas típicas incluyen, por ejemplo, las sales de estaño, titanio, antimonio, aluminio, cobalto, cinc, bismuto, plomo y cadmio, prefiriéndose las sales de estaño, es decir, las sales estánnicas y estannosas.  
15 Ilustrativamente, tales sales incluyen los octoatos, dilauratos, diacetatos, dioctoatos, oleatos y neodeconatos de esos metales, prefiriéndose los octoatos. El catalizador de sal organometálica se usa en proporción de aproximadamente 0-0,5, y de preferencia aproximadamente 0,05-0,2 partes por  
20 100 partes en peso de poliol total que se emplea en la preparación de la espuma.

En la preparación de las espumas de poliuretano de la invención se prefiere emplear una cantidad secundaria de un tensioactivo usual, para perfeccionar más la estructura de célula de la espuma de poliuretano. Tensioactivos adecuados incluyen, por ejemplo, los tensioactivos a base  
25 de silicio, tales como las siliconas y los copolímeros de bloque de siloxanoalcohileno, todos los cuales son materiales disponibles en el comercio.

30 Generalmente, las siliconas se emplean en propor-

ción de hasta aproximadamente 0,1 partes por 100 partes en peso del poliéter-poliol; y los copolímeros de bloque de siloxanoalcohileno se emplean en proporción de hasta aproximadamente 2 partes por 100 partes en peso del poliéter-poliol.

Si se desea, en la mezcla de reacción de formación de espuma se puede incluir un agente de curado, tal como un agente de curado usual, de amina. Sin embargo, según la presente invención el uso de agentes de curado no es necesario, y por tanto es preferible excluir tales materiales de la mezcla de reacción.

También se pueden emplear diversos aditivos para proporcionar diferentes propiedades en la espuma de poliuretano, p.ej. se puede añadir cargas tales como arcilla, sulfato cálcico o fosfato amónico, para disminuir el coste y mejorar propiedades físicas. Se pueden añadir ingredientes tales como tintes para dar color, y se puede añadir fibra de vidrio, amianto o fibras sintéticas para dar resistencia. Además, se pueden añadir plastificantes, desodorantes, antioxidantes y retardadores de llama.

Las espumas preparadas según los principios de la presente invención se caracterizan por unas características de tratamiento y propiedades físicas favorables. Las espumas son sustancialmente de celda abierta, y quedan exentas de pegajosidad dentro de un período de tiempo relativamente corto tras cesar la formación de espuma. Con densidad comprendida por lo general entre aproximadamente 16 y aproximadamente 80, de preferencia entre aproximadamente 27 y aproximadamente 48 g/dm<sup>3</sup>, las espumas curadas se caracterizan por un factor SAC mayor que 2,2, generalmente compren-

5 dido entre aproximadamente 2,3 y aproximadamente 3,0, y un rebote de bola generalmente mayor que aproximadamente 55 por ciento. Estas espumas de alta resiliencia son flexibles y blandas, y presentan poca o ninguna tendencia a desfondarse. En combinación con resistencia al desgarramiento, resistencia a la tracción y alargamiento buenos, las propiedades físicas de las espumas de la invención las hacen deseables para una variedad de servicios de acolchamiento.

10 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más la invención.

#### Ejemplo 1

#### Preparación de polioli que contiene dispersión de partículas

15 Se añadieron 30 gramos de sílice ahumada sintética a 600 gramos de un poliéter-polioli, y se mezcló durante aproximadamente 10 minutos usando un mezclador de alta cizalla que tenía una velocidad de borde de hoja de aproximadamente 1.200 m/min a aproximadamente 2.400 m/min. De la sílice, obtenida comercialmente bajo la marca registrada -  
20 Cab-O-Sil, calidad M-5, de Cabot Corporation, se dice que tiene un pH de 3,5-4,2 y un tamaño de partícula primaria de 14 milimicras. El poliéter-polioli tenía un peso molecular de aproximadamente 4.675, y se preparó rematando en los extremos un precursor de glicerina propoxilada con 15 moles  
25 de óxido de etileno, hasta un índice de hidroxilo final de aproximadamente 36. El tamaño máximo efectivo de las partículas y/o aglomerados de partículas en dispersión se midió usando una galga de molienda, según ASTM D-1210-64, resultando ser de aproximadamente 25 micras.

30

#### Ejemplo Comparativo A

Para demostrar lo crítico del grado de dispersión respecto a la eficacia de la estabilización, se preparó una segunda dispersión usando los mismos componentes y proporciones que en el Ejemplo 1. Sin embargo, en esta preparación comparativa se usó un mezclador usual de baja cizalla, con una velocidad de borde de hoja menor que 1.200 m/min, para mezclar la dispersión durante aproximadamente 10 minutos. Se midió que el tamaño máximo efectivo de las partículas y/o aglomerados de partículas en dispersión era mayor que 100 micras.

#### Ejemplo 2

y

#### Ejemplo Comparativo B

Se prepararon espumas de poliuretano de alta resiliencia usando formulaciones de espuma normal, pero incluyendo una cierta proporción de concentrados de sílice dispersada-poliol preparados según el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A. La Tabla I esquematiza los componentes de la mezcla de reacción y las proporciones empleadas. Los resultados del tratamiento señalado (encogimiento antes del curado) indican claramente el efecto estabilizador de emplear sílice dispersada eficazmente, según la presente invención, mientras que la sílice dispersada de manera usual no consigue efectuar la estabilidad de espuma.

25

30



⑤ Mezcla de isómeros de toluendiisocianato (mezcla 80:20 de isómeros 2,4/2,6).

#### Ejemplos 3-8

Una medida normal de la eficacia de estabilización de espuma es la "gama de estaño", definida como el intervalo en que se puede variar la cantidad de catalizador de estaño en la formulación de formación de espuma, manteniendo un tratamiento aceptable de la espuma. Los catalizadores de estaño, tal como el dilaurato de dibutilestaño, se usan para forzar la reacción entre isocianato y poliéter a una velocidad tal que la viscosidad aumente rápidamente y el gas de expansión sea atrapado y retenido. Sin embargo, demasiado aumento del crecimiento de la viscosidad tiene como resultado una espuma de celda cerrada, con membranas de celda fuertes y relativamente gruesas, y que presentan un flujo de aire muy bajo y un encogimiento acompañante, antes del curado. Un crecimiento de la viscosidad a velocidad demasiado pequeña causaría un adelgazamiento extenso de las membranas de celda, rotura de celdas, pérdida de gas de expansión, y el aplastamiento, sedimentación o escisión de la espuma resultantes.

Para permitir una utilidad práctica, una formulación de espuma ha de estar caracterizada por una "gama de estaño" aceptable, para evitar el frecuente fallo de la espuma producida, debido a pequeñas fluctuaciones rutinarias del caudal bombeado de la corriente de alimentación de catalizador.

Se efectuó una serie de ejemplos para demostrar el efecto del tamaño de las partículas dispersadas, sobre la estabilización de la espuma, según se representa por evalua

ciones de la gama de estaño. Se prepararon dispersiones al cinco por ciento de Cab-0-Sil calidad M-5, como se ha esquematizado en el Ejemplo 1, usando mezcladores de cizalla variable para conseguir la gama deseada de tamaños de partículas dispersadas. Estos concentrados de sílice dispersada-poliol se mezclaron con polioliol adicional, para producir concentraciones de 0,5% en peso de sílice, basado en el peso total de polioliol. Se prepararon espumas muy resilientes, de subida libre, según las formulaciones presentadas más adelante en la Tabla II, usando técnicas normales de mezclado a mano. Las cantidades de dilaurato de dibutilestaño se variaron en cada formulación, para determinar la "gama de estaño" representativa de la estabilidad de espuma conseguida por uso de cada una de las dispersiones de sílice. Los resultados presentados ilustran que una dispersión eficaz es un factor crítico en la estabilidad de tratamiento de la espuma. La estrecha gama de estaño puesta en evidencia por los tamaños de partícula dispersada mayores que 100 micras no es práctica ni satisfactoria.

20

25

30

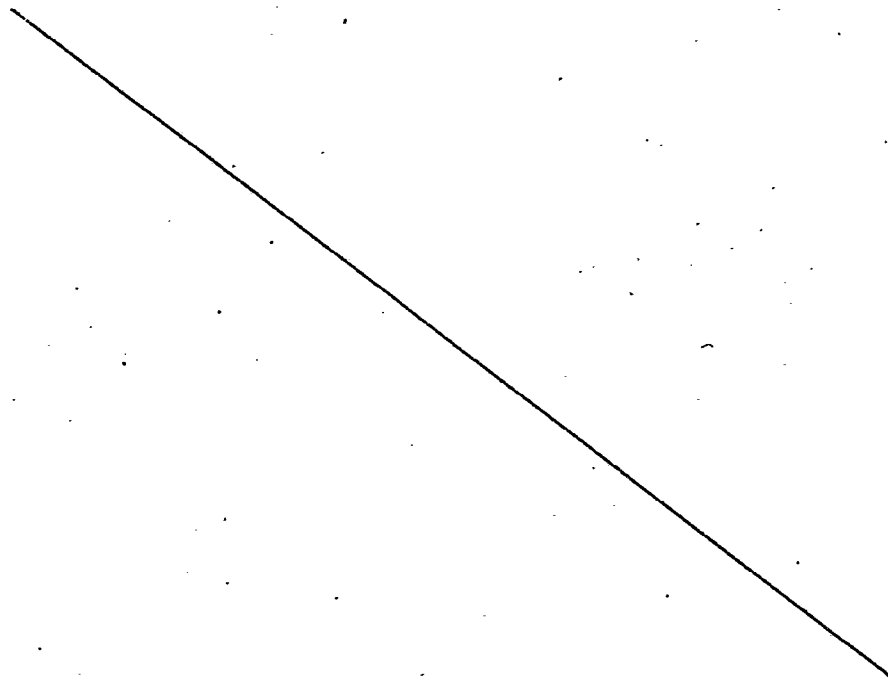


TABLA II

Ejemplos

	3	4	5	6	7	8
Poliol <sup>1</sup>	96					
Poliol suplementario <sup>2</sup>	3,5					
Sílice dispersada	0,5					
Agua	2,0					
Trietilendiamina <sup>3</sup>	0,44					
Dietanolamina	0,33					
Tensioactivo <sup>4</sup>	1,0					
Toluendiisocianato <sup>5</sup> , in dice	109					
Dilaurato de dibutilestano variable						
Tamaño de partícula de la fase dispersada micras	>100	75	50	30	25	12,5
Gama de estano	0,1-0,25	0,1-0,3	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,6	0,1-0,8 +

- ① Poliéter-triol que tiene un peso molecular de 4.500, preparado por oxialcoholación de glicerina catalizada con KOH, primero con óxido de propileno y luego con 10 moles de óxido de etileno.
- 5 ② Poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 673, preparado por propoxilación, catalizada con KOH, de una mezcla 3/1 de dextrosa/glicerina.
- ③ Disponible en el comercio bajo la marca registrada "DABCO 33LV", consistente primordialmente en trietilen-diamina (1/3) y dipropilenglicol (2/3).
- 10 ④ Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio, vendido bajo la marca registrada "Q-25043" de Dow Corning.
- ⑤ Mezcla de isómeros de toluendiisocianato (mezcla 80:20 de isómeros 2,4/2,6).

15

## Ejemplo 9

y

Ejemplo Comparativo C

Se prepararon concentrados de partículas dispersadas-poliol, usando el método general del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A, pero empleando carbono en partículas finas en vez de sílice. Del carbono, obtenido comercialmente bajo la marca registrada Negro de canal, calidad FW 200, de Degussa Corporation, se dice que tiene un tamaño medio de partícula primaria de 13 milimicras, un área superficial de 460 m<sup>2</sup>/g y un pII de aproximadamente 2.

20

25

30

Se prepararon espumas muy resilientes de subida libre, según el método general del Ejemplo 2, usando dispersiones de carbono en partículas dentro y fuera del ámbito de la presente invención. Las formulaciones y los resultados se tabulan a continuación en la Tabla III.

TABLA III

	<u>Ejemplo 9</u>	<u>Ejemplo Comparativo C</u>
	96	96
	3,5	3,5
5	0,5	0,5
	2,0	2,0
	0,44	0,44
	0,33	0,33
	1,0	1,0
10		
	109	109
	0,1	0,1
15		
	55	>100

Tratamiento de la espuma Buena, espuma abierta Encoge

- 20
- ① Poliéter-triol que tiene un peso molecular de 4.500, -  
preparado por oxialcoholación de glicerina catalizada -  
con KOH, primero con óxido de propileno y luego con 10  
moles de óxido de etileno.
- 25
- ② Poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 673, pre-  
parado por propoxilación, catalizada con KOH, de una -  
mezcla 3/1 de dextrosa/glicerina.
- 30
- ③ Disponible en el comercio bajo la marca registrada -  
"DABCO 33LV", consistente primordialmente en trietilen  
diamina (1/3) y dipropilenglicol (2/3).
- ④ Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio,  
vendido bajo la marca registrada "Q-25043" de Dow Corning.

⑤ Mezcla de isómeros de toluendiisocianato (mezcla 80:20 de isómeros 2,4/2,6).

Ejemplos 10 y 11

Se prepararon dos concentrados de partículas dispersadas-poliol usando el método general del Ejemplo 1 pero empleando dióxido de titanio como material en partículas finas. El dióxido de titanio usado se obtuvo comercialmente de Degussa Corporation, bajo la designación Calidad P25. De este material se dice que tiene un tamaño medio de partícula primaria de 15-40 milimicras, un área superficial de aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , y un valor del pH de 3-4.

Se prepararon espumas muy resilientes de subida libre, usando métodos normales, a partir de las formulaciones presentadas a continuación en la Tabla IV. Se consiguieron espumas sin encogimiento.

TABLA IV

	<u>Ejemplo 10</u>	<u>Ejemplo 11</u>
Poliol ①	95,75	95,75
Poliol suplementario ②	3,50	3,50
20 Dióxido de titanio, P25	0,75	0,75
Agua	2,0	2,0
Trietilendiamina ③	0,44	0,44
Dietanolamina	0,33	0,33
Tensioactivo ④	1,0	1,0
25 Toluendiisocianato ⑤, índice	109	109
Dilaurato de dibutilestaño	0,1	0,1
Tamaño de partícula de la fase dispersada, micras	60	30
30 Tratamiento de la espuma	Bueno, espuma abierta	Bueno, espuma abierta

- ① Poliéter-triol que tiene un peso molecular de 4.500, preparado por oxialcoholación de glicerina catalizada con KOH, primero con óxido de propileno y luego con 10 moles de óxido de etileno.
- 5 ② Poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 673, preparado por propoxilación, catalizada con KOH, de una mezcla 3/1 de dextrosa/glicerina.
- ③ Disponible en el comercio bajo la marca registrada "DABCO 33LV", consistente primordialmente en trietilen-  
10 diamina (1/3) y dipropilenglicol (2/3).
- ④ Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio, vendido bajo la marca registrada "Q-22043" de Dow Corning.
- ⑤ Mezcla de isómeros de toluendiisocianato (mezcla 80:20 de isómeros 2,4/2,6).

15

Ejemplo 12

Se preparó un concentrado de partículas dispersadas-poliol usando el método general del Ejemplo 1, pero empleando óxido de aluminio como material en partículas finas.

20

El óxido de aluminio se obtuvo comercialmente de Degussa Corporation, bajo la designación "Calidad C". Se dice que este material tiene un tamaño medio de partícula primaria de 5 a 20 milimicras, un área superficial de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , y un valor del pH de 4-5.

25

Se preparó una espuma muy resiliente de subida libre, usando métodos normales, a partir de la formulación esquematizada en la siguiente Tabla V. Se obtuvo una espuma estable, que no encogía.

30

TABLA V

		<u>Ejemplo 12</u>
	Poliol <sup>①</sup>	95,75
	Poliol suplementario <sup>②</sup>	3,50
5	Oxido de aluminio C	0,75
	Agua	2,0
	Trietilendiamina <sup>③</sup>	0,44
	Dietanolamina	0,33
	Tensioactivo <sup>④</sup>	1,0
10	Toluendiisocianato <sup>⑤</sup> , índice	109
	Dilaurato de dibutilestano	0,1
	Tamaño de partícula de la fase dispersada, micras	15
15	Tratamiento de la espuma	Bueno, espuma abierta
20	<sup>①</sup> Poliéter-triol que tiene un peso molecular de 4.500, preparado por oxialcoholación de glicerina catalizada con KOH, primero con óxido de propileno y luego con 10 moles de óxido de etileno.	
	<sup>②</sup> Poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 673, preparado por propoxilación, catalizada con KOH, de una mezcla 3/1 de dextrosa/glicerina.	
25	<sup>③</sup> Disponible en el comercio bajo la marca registrada "DABCO 33LV", consistente primordialmente en trietilendiamina (1/3) y dipropilenglicol (2/3).	
	<sup>④</sup> Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio, vendido bajo la marca registrada "Q-25043" de Dow Corning.	
30	<sup>⑤</sup> Mezcla de isómeros de toluendiisocianato (mezcla 80:20 de isómeros 2,4/2,6).	

Ejemplos 13-17

Se preparó una dispersión de una sílice amorfa sintética, mezclando 30 g de la sílice con 500 g de un poliéter-poliol, usando un mezclador de alta cizalla. La sílice, obtenida comercialmente bajo la marca registrada "SYLOID - 244", de W.R. Grace Co., tenía una densidad aparente de aproximadamente  $112 \text{ g/dm}^3$ , un tamaño medio de partícula primaria de aproximadamente 4 micras, y un área superficial de aproximadamente  $310 \text{ m}^2/\text{g}$ . El poliéter-poliol tenía un peso molecular de aproximadamente 4.675, y se preparó rematando en los extremos un precursor de glicerina propoxilada, con 15 moles de óxido de etileno. La dispersión resultante, un concentrado de sílice-poliol, tenía aspecto turbio y tenía una viscosidad de 2.000 cps a  $250^\circ\text{C}$ .

Se prepararon espumas de poliuretano flexible de alta resiliencia, usando formulaciones normales de espuma pero incluyendo una cierta proporción del concentrado de sílice-poliol antes descrito. La Tabla VI esquematiza los ingredientes y las proporciones utilizados. El Ejemplo Comparativo D ejemplifica una espuma preparada sin agente estabilizador; el Ejemplo Comparativo E ejemplifica el método de estabilización, de la técnica anterior, de incluir un componente de polímero-poliol, según se ha discutido en la memoria.

En cada ejemplo, los ingredientes se mezclaron entre ellos y se vertieron en una caja cuadrada de cartón. Se obtuvo un producto de espuma que se observó para determinar el encogimiento o aplastamiento durante el curado a temperatura ambiente. Tras medir la densidad de núcleo de cada espuma, se determinaron sus propiedades físicas: deformación

permanente por compresión, resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al desgarramiento, rebote de bola, - flujo de aire, y factor SAC<sub>1</sub> (según ASTM D-1564-64T). Los resultados de los ensayos de propiedades físicas se tabulan - en la siguiente Tabla VII.

5

10

15

20

25

30

TABLA VI

Ingredientes de la mezcla de reacción	Ejemplo Com parativo D (partes en peso)	Ejemplo 13 (partes en peso)	Ejemplo 14 (partes en peso)	Ejemplo 15 (partes en peso)	Ejemplo 16 (partes en peso)	Ejemplo 17 (partes en peso)	Ejemplo Com parativo E (partes en peso)
Poliéter-poliol ①	100	90	70	70	70	70	80
Polímero-poliol ②	--	--	--	--	--	--	20
Concentrado de sílice	--	10	30	30	30	30	--
Trietilendiamina ③	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4
Catalizador de amina terciaria ④	--	--	--	0,05	0,05	0,05	--
Tensioactivo ⑤	--	1,0	1,0	--	--	--	--
Tensioactivo ⑥	1,1	--	--	1,0	1,2	1,2	1,1
Dietanolamina	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Agua	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Dilaurato de dibutilestano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1
Toluendilisocianato ⑦	109	109	109	109	109	109	109
Índice	120	130	215	165	150	120	100
Gel (seg)	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Encogimiento de la espuma antes del curado	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO

1. Poliéter-triol que tiene un peso molecular de 4.675, preparado por oxialcoholación de glicerina catalizada con KOH, primero con óxido de propileno y luego rematando los extremos con 15 moles de óxido de etileno.
- 5 2. Disponible en el comercio bajo la marca registrada "UC 31-28" de Union Carbide Corporation.
3. Disponible en el comercio bajo la marca registrada "DABCO 33 LV", consistente primordialmente en trietilen diamina (1/3) y dipropilenglicol (2/3).
- 10 4. Disponible en el comercio bajo la marca registrada "NIAX A-1" de Union Carbide Corporation.
- 5 5. Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio, vendido bajo la marca registrada "NIAX L-5303" de Union Carbide Corporation.
- 15 6. Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio, vendido bajo la marca registrada "Q-25043" de Dow Corning.
- 7 7. Mezcla de isómeros de toluendiisocianato (mezcla 80:20 de isómeros 2,4/2,6).

20

25

30

TABLA VII

Propiedades físicas	Ejemplo Com parativo D	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo Com parativo E
Deflexión bajo carga de indentación a 25% de deflexión	0,26	0,24	0,36	0,34	0,31	0,31	0,35
a 65% de deflexión	0,66	0,58	0,86	0,79	0,74	0,74	0,87
Factor SAC	2,5	2,44	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5
Densidad g/dm <sup>3</sup>	48,9	42,8	50,3	49,2	46,5	47,4	46,5
Deformación permanente por comp., 75% C(T)	4,7	6,1	4,25	3,6	3,5	3,5	4,1
Tracción kg/cm <sup>2</sup>	0,47	0,79	0,77	0,54	0,60	0,63	0,56
Alargamiento %	93	123	137	107	110	120	83
Desgarramiento, kg/cm lineal	0,14	0,21	0,22	0,18	0,18	0,16	0,21
Rebote de bola %	61	54	45	64	64	65	65
Flujo de aire, lt/min	86	38	40	57	62	58	82



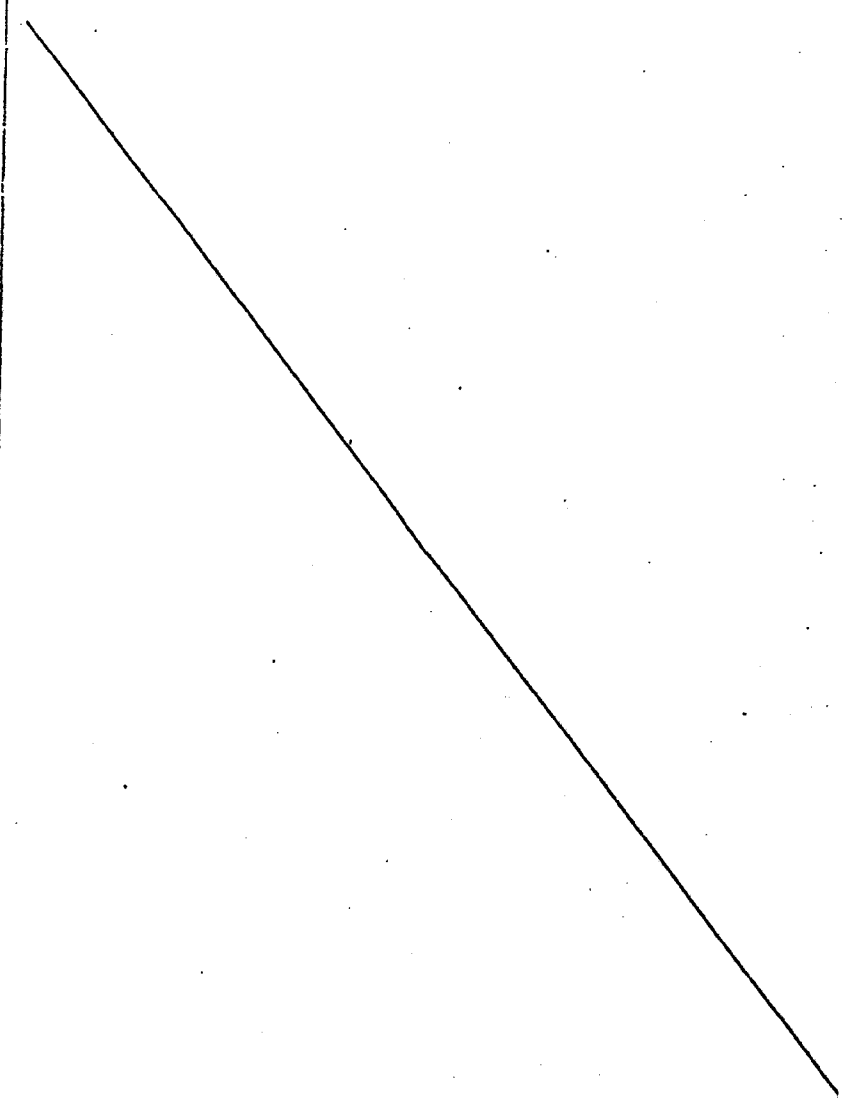
- ② Disponible en el comercio bajo la marca registrada "CAB-  
-O-SIL M-5", de Cabot Corporation.
- ③ Disponible en el comercio bajo la marca registrada "DABCO  
33LV", consistente primordialmente en trietilendiamina  
5 (1/3) y dipropilenglicol (2/3).
- ④ Disponible en el comercio bajo la marca registrada "NIAX  
A-1" de Union Carbide Corporation.
- ⑤ Tensioactivo de polisiloxano disponible en el comercio,  
vendido bajo la marca registrada "Q-25043" de Dow Corning.
- 10 ⑥ Mezcla de isómeros de toluendisocianato (mezcla 80:20  
de isómeros 2,4/2,6).

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

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:

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento mejorado para preparar una espuma de poliuretano de elevada resiliencia a partir de una mezcla de reacción que comprende (a) un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 1.500, un núcleo de alcohol polivalente que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, segmentos de cadena de polioxialcoholeno unidos a dicho núcleo y una proporción entre grupos extremos de hidroxilo primario y secundario comprendida entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 5,5:1; (b) un poliisocianato orgánico; (c) un agente de formación de espuma; y (d) un catalizador de la reacción; en el que la mejora está caracterizada por incluir en dicha mezcla de reacción un poliol que contiene una cierta proporción de un material en partículas sólidas finamente dividido, eficazmente dispersado, que tiene un tamaño máximo efectivo de partícula en dispersión menor que aproximadamente 75 micras.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde dicho material en partículas está dispersado a un tamaño efectivo de partículas en dispersión menor que aproximadamente 50 micras.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, donde dicho material en partículas está dispersado a un ta

maño efectivo de partículas en dispersión menor que aproximadamente 25 micras.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho material en partículas se añade en cantidad estabilizadora, comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5,0 por ciento, en peso, basado en el peso total de poliól.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, - donde dicha cantidad estabilizadora está comprendida entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 1,0 por ciento.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, - donde dicho material en partículas sólidas finamente dividido se elige del grupo que consta de óxidos no metálicos, óxidos metálicos, silicatos metálicos, sales metálicas, polímeros orgánicos sólidos, polímeros inorgánicos sólidos, carbono, pigmentos orgánicos y mezclas de ellos.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, - donde dicho material en partículas se elige del grupo que consta de dióxido de silicio sintético, dióxido de titanio, óxido de aluminio y mezclas de ellos.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, - donde dicho material en partículas es una sílice amorfa sintética.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, - donde dicho material en partículas es una sílice amorfa hidrófoba sintética.

30 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, - donde, antes de la dispersión de dicho poliól, dicho material en partículas tiene un tamaño medio de partícula primaria de aproximadamente 0,007 a aproximadamente 10 micras

un pH comprendido entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5, un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, y una densidad aparente de aproximadamente 16 a aproximadamente 160 g/dm<sup>3</sup>.

5

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, - donde dicho reaccionante poliéter-poliol tiene un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000, y una proporción entre grupos extremos hidroxilo primario y secundario comprendida entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 5:1.

10

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, donde dicho reaccionante poliéter-poliol es un triol que tiene un peso molecular de aproximadamente 4.500 a aproximadamente 6.000, y una proporción entre grupos extremos hidroxilo primario y secundario comprendida entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 4,5:1.

15

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, que comprende aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 - por ciento de dicho material en partículas seleccionadas entre dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, y mezclas de ellos, que tiene, antes de dispersar en dicho poliol, un tamaño medio de partícula primaria de aproximadamente 0,007 a aproximadamente 10 micras, un pH de - aproximadamente 3 a aproximadamente 5, un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, y una densidad aparente de aproximadamente 16 a aproximadamente 160 g/dm<sup>3</sup>, dispersado a un tamaño máximo efectivo de partícula en dispersión comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 micras.

20

25

30

14ª.- Un procedimiento mejorado para preparar una

-espuma de poliuretano de elevada resiliencia.

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

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11.ABR.1979

P.A.

**Fernando de Elizaburu**  
For Poder.

5

10

15

20

25

30

27039

MRS