

223548

223548

P - 13.440

TR-807

17 AGO. 1955



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1144 East Market Street, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICAR UNA ESTRUCTURA CELULAR"

Este invento se refiere a la preparación de materiales flexibles celulares. Más particularmente, se refiere a métodos mejorados para fabricar estructuras celulares flexibles elastómeras de mezclas de reacción líquidas



que contienen polisocianatos y a productos mejorados obtenidos por el uso de estos métodos.

Al colar productos celulares flexibles de una mezcla de reacción líquida, es práctica usual distribuir la mezcla de reacción tan igual y uniformemente como sea posible sobre una superficie horizontal de colada por medio de uno o más puntos o estaciones de vertedero colocados por encima y en proximidad cercana a la superficie de colada. La mezcla de reacción se espuma y endurece mientras está soportada por y en contacto con la superficie de colada.

La producción de estructuras celulares flexibles a partir de mezclas líquidas de reacción polímeras que contienen polisocianatos es un progreso relativamente reciente. Las mezclas de reacción de las cuales se hacen las estructuras celulares contienen materiales poliméricos que, o son líquidos a la temperatura ambiente o capaces de fundirse a temperaturas relativamente bajas. Los materiales polímeros contienen átomos de hidrógeno activos que reaccionan con los grupos de isocianato para formar una red de cadenas moleculares de enlaces transversales. El polisocianato no solamente funciona como enlazador transversal o vulcanizador para el material polímero sino que también reacciona con el agua contenida en la mezcla líquida de reacción para formar dióxido de carbono, lo que da lugar a que la mezcla líquida de reacción se dilate y espume, con formación resultante de una estructura celular flexible que retiene su carácter celular espumoso después de que el polímero se ha enlazado transversal-



223548

mente. Puesto que la reacción entre el polisocianato y el agua para formar el gas de dióxido de carbono tiene lugar tan rápidamente, la colada de estas mezclas de reacción según los métodos corrientes presenta ciertos problemas.

5 Puesto que la mezcla líquida de reacción se distribuye sobre una superficie horizontal de colada, la parte de la mezcla que se distribuye primero empieza a espumarse y levantarse de la superficie de colada antes de que pueda lograrse la distribución del equilibrio de la mezcla de reacción.

10 La subida rápida de la parte que se distribuye primero da como resultado una serie de líneas de demarcación en el producto acabado lo mismo que una desigualdad en el nivel de la superficie superior del producto acabado. Se cree que estos resultados indeseables ocurren porque la mezcla líquida de reacción que

15 se distribuye primero sube desde la superficie de colada cuando comienza la acción de formación de espuma, y vuelve a circular sobre la mezcla de reacción distribuida subsiguientemente. Puesto que las líneas de demarcación y la desigualdad de la superficie superior del producto acabado son indeseables

20 desde el punto de vista de aspecto, calidad y desperdicios, el método de colar las mezclas sobre una superficie de colada horizontal no ha demostrado ser satisfactorio.

Es un objeto de este invento crear un método mejorado para producir productos celulares, flexibles a partir

25 de mezclas de reacción líquidas que contienen un material polí-

223548



mero que contiene hidrogeno activo, un polisocianato y agua, por lo que se obtiene una estructura homogénea, uniforme. Un objeto adicional es crear un método mejorado para producir composiciones celulares, flexibles, del tipo descrito, de una manera continua sustancialmente. Es además otro objeto producir una estructura flexible celular a partir de una mezcla líquida de reacción del tipo descrito que tiene una superficie superior sustancialmente plana, uniforme. Otro objeto es eliminar la necesidad de recortar el producto acabado. Otros objetos aparecerán según prosigue la descripción.

Este invento y la práctica del mismo se comprenderán más fácilmente por referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

La Figura 1 es una vista en alzado de parte de una instalación de colada que incorpora el principio del procedimiento de este invento.

La Figura 2 es una sección hecha por la línea 2-2 de la Figura 1.

La Figura 3 es una sección transversal longitudinal de un molde que contiene una mezcla de una reacción espumante colada sobre una superficie horizontal de colada.

La Figura 4 es una sección transversal longitudinal similar de un molde que contiene una mezcla de reacción espumante colada según el procedimiento de este invento.

En la Figura 1, se muestra una serie de moldes 1 que pasan bajo una estación de colada 2 desde la

223548



cual se distribuye una mezcla líquida de reacción 3 sobre una superficie de colada 4 del molde 1 que está soportado a lo largo de una superficie 5 en movimiento.

La Figura 2 muestra la estación de colada 2 oscilando por la anchura de molde 1 según pasa el molde por debajo de la estación de colada 2. La oscilación de la estación de colada 2 permite de esta manera la distribución uniforme de la mezcla líquida de reacción 3 sobre la superficie de colada 4.

10 Si, como se ha discutido arriba, la mezcla líquida de reacción 3 se distribuye sobre la superficie de colada 4 mientras dicha superficie está colocada en un plano sustancialmente horizontal, tiene lugar una reacción que produce una condición en la mezcla que se está espumando re-
15 presentada por la Figura 3, en la que la parte 6 de la mezcla de reacción que se ha distribuido primero sobre la superficie 7 del molde ha subido a un nivel por encima del de las partes subsiguientemente distribuidas 8, 9, 10, 11 y 12 las cuales han tenido periodos de tiempo sucesivamente me-
20 nores para espumarse y dilatarse. Puesto que la mezcla espumosa de reacción, aunque viscosa, permanece relativamente fluida durante algún tiempo después de que se distribuye la mezcla de reacción, la parte 6 primeramente distribuida, según sube, debido a la acción de espumación, tiende a volver
25 a fluir sobre el nivel inferior de la parte 8 que se distribuye más tarde, dando lugar a una desigualdad en la superficie superior 13 y a la formación de una línea de de-

223548



marcación 14 que se extiende por la anchura y profundidad de la mezcla que está espumándose. Por la misma razón, las partes 8, 9, 10, 11 y 12 subsiguientemente vertidas dan lugar a líneas adicionales de demarcación y a desigualdades adicionales en la superficie superior de la mezcla de reacción que se está espumando. Aunque la parte últimamente vertida 12, lo mismo que las partes antes vertidas 11, 10, 9 y 8, alcanzaran eventualmente en esencia la misma altura que la parte primeramente vertida 6, las líneas de demarcación mostradas, lo mismo que la desigualdad en la superficie superior, permanecen en el producto acabado. Las líneas de demarcación afean el aspecto del producto acabado y también presentan puntos debiles en su estructura. La desigualdad de la superficie superior hace necesario que se recorte el producto para proporcionar una profundidad uniforme. El recortado es una operación adicional, y el material recortado significa desperdicios, contribuyendo ambas condiciones al coste incrementado de la producción.

La Figura 4 ilustra la condición de una mezcla de reacción que está espumandose, 15, la cual se ha distribuido sobre la superficie de colada 16, que ha sido colocada de acuerdo con la práctica de este invento. Se ha descubierto que, si la superficie 16 sobre la cual se distribuye la mezcla de reacción 15 está colocada a un ángulo por debajo de la horizontal de modo que la superficie superior 17 de la mezcla espumante se mantenga en una condición virtualmente a nivel mientras está espumándose la mezcla de

223548



reacción, se eliminan la desigualdad de la superficie superior y las líneas de demarcación mostradas en la Figura 3.

La colocación exacta de la superficie sobre la que se distribuye la mezcla de reacción dependerá, en parte, de la velocidad de distribución de la mezcla de reacción y, en parte, de la velocidad de reacción que produce la subida de la mezcla de reacción desde la superficie de colada. La velocidad de distribución está determinada por el diseño de la instalación de colada, mientras que la velocidad de reacción es controlada por el material polímero particular, las cantidades de agua y polisocianato añadidas, el catalizador que se emplea, y la temperatura de la mezcla de reacción. La condición importante que hay que cumplir en la producción del artículo acabado deseado, es el mantenimiento de un plano sustancialmente horizontal en la superficie superior de la mezcla espumante de reacción, por lo menos durante el tiempo requerido para completar la distribución de la mezcla de reacción sobre la superficie de colada, y con preferencia durante el tiempo adicional requerido para acabar la formación de espuma de toda la mezcla de reacción. En general, se ha encontrado que la colocación de la superficie de colada a un ángulo que varía de 1° a 10° por debajo de la horizontal, y más particularmente de 4° a 10° por debajo de la horizontal y con preferencia aproximadamente 6° debajo de la horizontal, proporcionará un plano sustancialmente horizontal en la superficie superior de la mezcla de reacción espumante.

223548



Aunque la instalación ilustrada en la figura 1 muestra solamente una estación de colada que oscila por la anchura de la superficie de colada, según pasa dicha superficie bajo las estaciones de colada, este método específico de distribución de la mezcla de reacción no constituye la única manera en que puede llevarse a cabo la distribución. Por ejemplo, pueden emplearse una pluralidad de estaciones de colada oscilantes, o una pluralidad de estaciones de colada estacionarias situadas a través de la anchura de la superficie. También puede ensancharse la boca de descarga de la estación de colada de modo que de una anchura de salida que sea sustancialmente equivalente a la anchura del artículo que se está haciendo. Siempre que se efectue una distribución uniforme, puede variarse el diseño y el número de estaciones de colada del modo que se desee.

Debe comprenderse también que, aunque la superficie de colada 4 mostrada en la Figura 1 se mueve longitudinalmente en relación a la estación de colada 2, puede también emplearse una instalación de colada en la que la estación o estaciones de colada se muevan a la vez longitudinalmente y a través de la superficie de colada, con efectos igualmente beneficiosos. El invento puede también incorporarse en una instalación de colada en la que la mezcla de reacción se distribuye de la manera más eficaz por el uso de estaciones de colada y superficies de colada que se mueven simultáneamente en relación mutua entre sí. En lugar de los moldes individuales 1 mostrados en la Figura 1, puede disponerse una superficie continua de co-



lada, tal como una correa con bordes levantados, para obtener los productos celulares espumados en longitudes sustancialmente continuas. Será, por lo tanto, evidente, en la práctica de este invento, que los detalles del diseño de la instalación de colada pueden variarse siempre que el nivel superior de la mezcla espumante de reacción se mantenga en un plano sustancialmente horizontal mientras está distribuyéndose la mezcla de reacción y, con preferencia, también mientras esté completándose la reacción espumante.

10 Aunque la práctica de este invento es generalmente de aplicación a la producción de estructuras celulares flexibles a partir de mezclas de reacción que generen gas in situ tan deprisa que el gas se forma antes de que la mezcla de reacción se haga distribuido completamente sobre la superficie de colada, se aplica en particular a la formación de estructuras celulares flexibles hechas de mezclas de reacción que contienen un material polímero que contiene hidrógeno activo, un polisocianato y agua.

20 Ejemplos de los materiales polímeros que contienen hidrógeno activo son los poliésteres, poliésteramidas, poliésteres que contienen hidroxilos, y mezclas de dos o más de estos. Los poliésteres y poliésteramidas están hechos preferentemente de materiales bifuncionales tales como ácidos carboxílicos dibásicos, ácidos aminocarboxílicos, glicoles; aminoalcoholes y diaminas. Pueden emplearse si se desea pequeñas cantidades de materiales trifuncionales en la preparación de los materiales polímeros que contienen hidrógeno ac-

223548



tivo. Se prefieren los poliesteres y poliesteramidas que tienen un peso molecular medio de aproximadamente de 1000 a 5000, un índice ácido no mayor de 5 y un índice hidroxilo de 20 a 110.

5 Puede emplearse cualquier polisocianato orgánico o mezclas de polisocianato orgánico. La cantidad de polisocianato debe ser por lo menos suficiente para enlazar transversalmente el material polímero que contiene hidrógeno activo y para reaccionar con el agua presente para formar gas de

10 dióxido de carbono. En general, se prefiere usar de 2 a 8 equivalentes de isocianato por mol de material polímero. Ejemplos representativos de polisocianatos que pueden emplearse son

15 los disocianatos tales como disocianato de hexametileno; diisocianato de para-fenilo, diisocianato de 4,4'-definilio; diisocianato de 1,5-naftileno; diisocianato de metano 4,4'-difenilo;

20 los diisocianatos de tolileno; diisocianato de etilo de 4,4'-difenilo; diisocianato de 4,4'-difenilo 3,3'-dimetilo; y diisocianato de 3,3'-dimetoxi 4,4'-difenilo; los triisocianatos tales como triisocianato de metano 4,4',4''-trifenilo; y triisocianato 2,4,6 tolueno; los tetraisocianatos tales como tetraisocianato de metano 2,2',5,5' 4,4'-dimetil-difenilo y mezclas de poliisocianatos, tales como se describen en la patente norteamericana nº 2.683.730. De éstos, se prefieren en particular los diisocianatos de tolileno; diisocianato de 3,3'-dimetilo

25 4,4'-difenilo y diisocianato de 3,3'-dimetoxi 4,4'-difenilo.

Se preve el agua en la mezcla de reacción para formar el gas de dióxido de carbono para la formación de es-



puma lo mismo que para formar puntos posibles de enlace transversal del material polímero.

Ejemplos adicionales de materiales polímeros que contienen hidrógeno activo y poliisocianato así como de una discusión de las reacciones químicas implicadas se encontrarán en la patente norteamericana n° 2.625.535, un artículo en "Rubber Chemistry and Technology" de Octubre-Diciembre de 1950, páginas 812-834 y el "Publication Board Report" n° 1826.

Además de los tres ingredientes arriba discutidos la mezcla de reacción pueden contener opcionalmente cargas de pigmentos, agentes de refuerzo, agentes colorantes, anti-oxidantes y aceleradores.

Un ejemplo de una mezcla típica de reacción y el método para su preparación se muestra seguidamente.

EJEMPLO I

Se preparó una primera mezcla de 50 partes en peso de un poliéster y 25,8 partes en peso de diisocianato de 2,4-tolileno. se preparó una segunda mezcla que contenía 50 partes en peso de un poliéster, 0,9 partes en peso de agua y 1,0 partes por peso de un producto de condensación de butiraldehído/butilamina. Se mezclaron entonces completamente las dos mezclas e inmediatamente se vertieron sobre una superficie de colada colocada de tal modo que el nivel superior de la mezcla de reacción, según se espumaba, se mantenía en

223548



una condición sustancialmente horizontal. Después de completarse la reacción espumante, se permitió que la mezcla espumada permaneciese a temperatura ambiente durante diez minutos. El artículo acabado separado del molde era de estructura y espesor uniformes.

El poliéster empleado en las dos mezclas descritas en el ejemplo 1, fué preparado de 80 mol por ciento de glicol de etileno, 20 mol por ciento de glicol de propileno y ácido adípico. El poliéster tenía un índice hidroxilo de 56,4, un índice ácido de 23, y un peso molecular medio de aproximadamente 1900. El producto de condensación de butiraldehído/butilamina que funciona como catalizador para la reacción se preparó de aproximadamente 4 moles de butiraldehído y 1 mol de butilamina. Estos productos de condensación y los métodos para su preparación se describen en "The Journal of American Chemical Society" Volumen 70, página 1,624 de abril 1.948.

En la preparación de la mezcla de reacción, se prefiere que se mezcle el poli-isocianato con solamente una parte del material polímero que contiene el hidrógeno activo y que el catalizador, si lo hay, y el agua, se mezclen con otra parte del material polímero que contiene el hidrógeno activo y que estas dos partes se mezclen completamente entre sí inmediatamente antes de verter la mezcla de reacción. De este modo se retrasa el comienzo de la reacción espumante todo el tiempo posible mientras se está realizando la mezcla completa de los reactivos.

2 2 3 5 4 8



Aunque se han descrito ciertas realizaciones y detalles representativos a fin de ilustrar el invento, será evidente a los expertos en esta técnica que pueden hacerse en los mismos varios cambios y modificaciones sin salirse del espíritu o alcance del invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 26 de Octubre de 1954, bajo el número 464.676, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

10

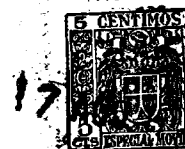
=000= N O T A =000=

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 siguientes:

15

1.º. - Un procedimiento de fabricar una es-

223548



5 tructura celular, flexible, a partir de una mezcla líquida de reacción que comprende un material polímero que contiene hidrógeno activo, un poliisocianato, y agua, caracterizado porque incluye la operación de distribuir la mezcla líquida de reacción sobre una superficie dispuesta para proporcionar una condición sustancialmente horizontal en el nivel superior de la mezcla líquida de reacción distribuida.

10 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque la mezcla líquida de reacción es colada sobre una superficie mientras se mantiene una condición sustancialmente horizontal en el nivel superior de la mezcla líquida de reacción distribuida.

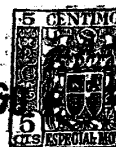
15 3º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2, caracterizado porque se permite que se dilate la mezcla líquida de reacción por la generación de dióxido de carbono in situ, manteniendo una condición sustancialmente horizontal en el nivel superior de la mezcla de reacción mientras se está distribuyendo la mezcla líquida de reacción y mientras la mezcla líquida de reacción está dilatada y fijando la
20 mezcla líquida de reacción dilatada para formar una estructura celular flexible.

25 4º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque la mezcla líquida de reacción se distribuye sobre la superficie que está inclinada hacia abajo desde el punto de distribución a un ángulo que varía de 1º a 10º por debajo de la horizontal.

5º. - Un procedimiento según se reivindica en

223548

17 AGO



el punto 4, caracterizado porque la superficie se mueve hacia abajo desde el punto de distribución.

5 6º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, caracterizado porque la superficie está inclinada hacia abajo desde el punto de distribución a un ángulo de aproximadamente 6º por debajo de la horizontal.

10 7º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes caracterizado porque el nivel superior de la mezcla de reacción se mantiene en una condición sustancialmente horizontal mientras se distribuye la mezcla de reacción y mientras tiene lugar la reacción espumante.

8º. - Un procedimiento de fabricar una estructura celular.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado por el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 17 AGO. 1955

P. A.

Alberto de Elzabur

Per. P. A.

223548

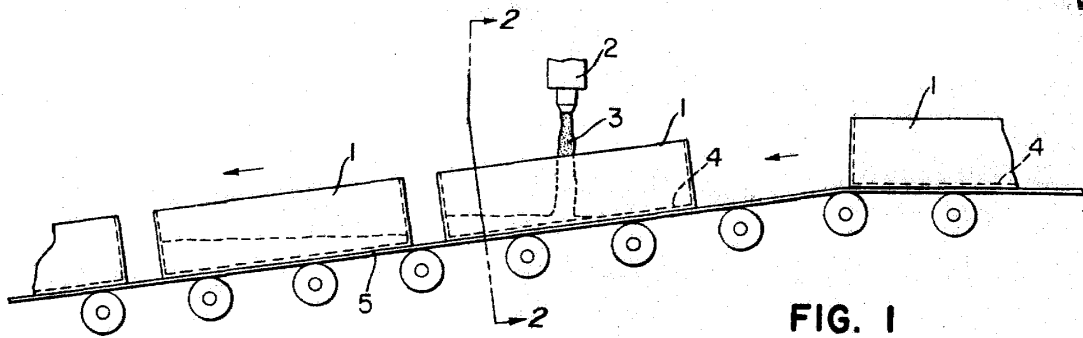


FIG. 1

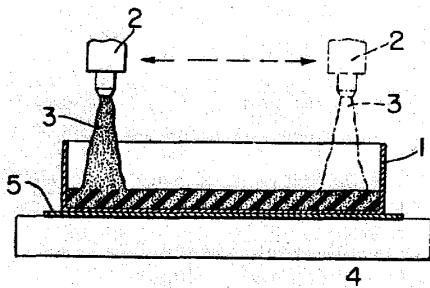


FIG. 2

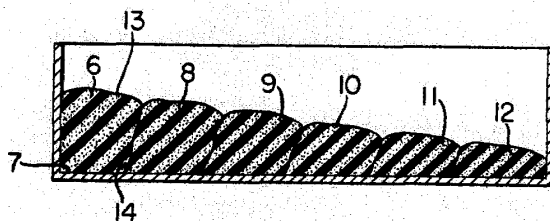


FIG. 3

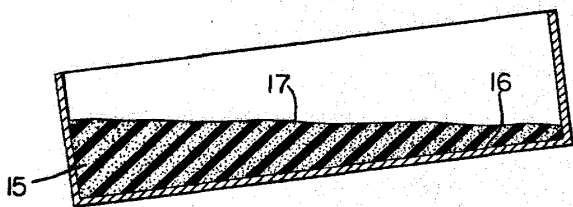


FIG. 4

Alberto de Elizaburo