

224150

P.- 13.691

TR 1033

26 SEP. 1955

224150



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 PATENTE DE INVENCION
 en
 ESPAÑA
 por VEINTE años

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

" UN PROCEDIMIENTO DE FABRICAR UNA ESTRUC-
 TURA CELULAR FLEXIBLE "

=====

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

224150



líquidas de reacción que contienen poliisocianatos y a los productos mejorados obtenidos mediante el uso de estos métodos.

5 La producción de estructuras celulares flexibles de mezclas líquidas de reacción polímeras que contienen poliisocianatos es una mejora relativamente reciente. Las mezclas de reacción de las cuales se hacen las estructuras celulares contienen materiales polímeros que o bien son líquidos a la temperatura ambiente o son
10 capaces de ser fundidos a temperaturas relativamente bajas. Los materiales polímeros contienen átomos de hidrógeno activo que reaccionan con los grupos isocianatos para formar una red de cadenas moleculares de enlaces transversales. El poliisocianato no solamente funciona
15 como un enlazador transversal o curativo para el material polímero sino que también reacciona con agua en la mezcla líquida de reacción para formar dióxido de carbono que da lugar a que se dilate la mezcla líquida de reacción y a que espume, con la formación resultante de
20 una estructura celular flexible que retiene su carácter celular espumado después de que el polímero ha sido enlazado transversalmente.

Ejemplos de los materiales polímeros que contienen hidrógeno activo son: poliésteres, poliésteramidas, poliésteres que contienen hidróxilo y mezclas de
25 dos o más de éstos. Los poliésteres y poliésteramidas se forma con preferencia con materiales bifuncionales



tales como ácidos carboxílicos dibásicos, ácidos aminocarboxílicos, gicoles, amino alcoholes y diaminas. Pueden emplearse a discrección pequeñas cantidades de materiales trifuncionales al preparar los materiales polímeros que contiene hidrógeno activo. Se prefieren poliesteres y poliesteramidas que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 1.000 a 5.000, un índice ácido no mayor de 5 y un índice hidróxilo de 20 a 110.

Pueden emplearse cualesquiera poliisocianato orgánico o mezclas de poliisocianatos. La cantidad de poliisocianato debería al menos ser suficiente para enlazar transversalmente el material polímero que contienen hidrógeno activo y para reaccionar con el agua presente para formar un gas de dióxido de carbono. En general se prefiere usar de 2 a 8 equivalentes de isocianato por mol de material polímero. Ejemplos representativos de poliisocianatos que pueden emplearse son los diisocianatos tales como hexamitileno diisocianato; para-fenileno diisocianato; meta-fileno diisocianato; 4,4'-difenileno diisocianato; 1,5-naftaleno diisocianato; 4,4'-difenileno metano diisocianato; los tolileno diisocianatos; 4,4' -difenil eter diisocianato; 3,3' -dimetil 4,4' -difenil diisocianato; y 3,3' -dimetoxi 4,4' -difenil diisocianato; los triisocianatos tales como 4,4',4''-trifenil metano diisocianato; y tolueno 2,4,6 triisocianato; los tetraisocianatos tales como 4,4' -dimetil-difenil metano 2,2',5,5' tetraisocianato y mezclas de polisocianatos tales como los descritos en la patente norteamericana

224150



2,683,730. De estos los tolueno diisocianatos; 3,3' - dimetil 4,4' -difeníl diisocianato y 3,3' -dimetoxi 4,4' -difeníl diisocianato son particularmente preferidos.

5 Se proporciona el agua en la mezcla de reacción para generar el gas de dióxido de carbono para espumar lo mismo que para formar puntos posibles de enlace transversal del material polímero.

10 Otros ejemplos de materiales polímeros que contienen hidrógeno activo y polisocianatos lo mismo que una discusión de las reacciones químicas implicadas se encontrarán en la patente norteamericana Nº. 2.625,535, un artículo en Rubber Chemistry and Technology de Octubre - Diciembre 1950, páginas 812-834 y Publication Board Report Nº.1826.

15 Además de los tres ingredientes discutidos arriba la mezcla de reacción puede a elección contener cargas de pigmento, agentes de refuerzo, agentes colorantes, antioxidantes, y aceleradores.

20 Es un objeto de este invento mejorar la estructura del material celular espumado preparado de la mezcla de reacción proporcionando poros más pequeños y más uniformes en el producto curado acabado. Otro objeto es mejorar la firmeza del producto celular acabado. Otro objeto es reducir el tiempo durante el cual la mezcla de reacción permanece pegajosa. Es además otro objeto acelerar la velocidad de la reacción que

224150



cambia la mezcla líquida de reacción en un producto acabado celular. Otros objetos aparecerán según prosigue la descripción.

5 Según la práctica de este invento los objetos anteriores se logran conduciendo la reacción en presencia de cantidades controladas de un gas escogido del grupo que consiste en aire, nitrógeno y oxígeno. El gas elegido es aire. La cantidad de gas presente debería estar entre 0'5 a 20'0 centímetros cúbicos por 100
10 gramos de poliéster, midiéndose la cantidad de gas a presión atmosférica. Se prefiere emplear aproximadamente 2 centímetros cúbicos de gas por 100 gramos de poliéster. Puede añadirse el gas al propio poliéster líquido antes de que se mezcle el poliéster con el polisocianato y agua o puede añadirse a la mezcla de reacción completa.
15 La manera de añadir el gas a la mezcla de reacción no es importante. Puede, por ejemplo, introducirse bajo presión en el poliéster líquido o en la mezcla completa de reacción o puede agitarse en el poliéster o mezcla de
20 reacción por medios mecánicos. Se prefiere añadir el gas bajo presión al poliéster líquido o mezcla de reacción.

La preparación de una mezcla de reacción representativa a la que se aplica la práctica de este invento se enseña abajo.

EJEMPLO I

25 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. Esta mezcla se agitó

224150

26 SE



completamente y se permitió que permaneciese a la temperatura ambiente durante 24 horas.

5 Se preparó una segunda mezcla que contenía unas 50 partes en peso de un poliéster o'9 partes en peso de agua y 1'0 partes en peso de un producto de condensación de butiraldehído/butilamina. Se calentaron ambas mezclas a 60° C y se mantuvieron a esta temperatura hasta que estaban mezcladas juntas. La primera mezcla y la segunda mezcla se unieron en una proporción de 1'46 partes en peso de la primera mezcla a 1'0 partes en peso de la segunda mezcla.

10 El poliéster empleado en ambas mezclas fué preparado de 80 mol por ciento, de glicol etileno 20 mol por ciento, de glicol propileno y ácido adípico. El poliéster tenía un número hidróxilo de 56'4, un índice ácido de 2'3 y un peso molecular medio de aproximadamente 1900.

20 El producto de condensación butiraldehído/butilamina, que funciona como un 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" Vol. 70 página 1624 de Abril 1948.

25 En la preparación de la mezcla de reacción se prefiere que se mezcle el polisocianato con solamente 1 parte del material polímero que contiene

224150

26 SE



5 hidrógeno activo y que el catalizador, si hay alguno, y el agua se mezclen con otra parte del material polímero que contiene hidrógeno activo y que estas dos partes se mezclen completamente entre sí inmediatamente antes de que vaya a verterse la mezcla de reacción. De esta manera se retrasa la iniciación de la reacción espumosa tanto como es posible mientras se logra la mezcla completa de los reactivos.

10 Aproximadamente 2 centímetros cúbicos de varios gases se midieron entonces por medio de una aguja hipodérmica en la mezcla de reacción preparada según el ejemplo I. Cada una de las partes individuales que contenían gas, lo mismo que una parte que no contenía el gas añadido se vertieron entonces en recipientes individuales cuadrados donde se permitió que tuviera lugar la acción espumante sin el calentamiento de la mezcla de reacción. Se colocaron termómetros en cada muestra vertida para medir cualquier subida de temperatura de la mezcla de reacción durante la expansión y vulcanización subsiguiente, siendo la razón de la elevación de temperatura una indicación de la velocidad de reacción. Se muestra debajo una lista de la elevación de temperatura registrada en cada ejemplo:

	<u>Gas Añadido</u>	<u>Subida de Temperatura</u>		
25	Oxígeno	De	60°C	a 75° C
	Aire	"	"	" 73° C
	Nitrógeno	"	"	" 72° C
	Dioxido de Carbono	"	"	" 60° C
	Ningún gas	"	"	" 60° C

224150



Después que se había permitido que las muestras se curasen a la temperatura ambiente durante treinta minutos se quitaron las muestras de los recipientes. Las muestras hechas de las mezclas de reacción a las cuales se habían añadido oxígeno y aire tenían una estructura sencilla y tenían una estructura de poros muy pequeños. Los lados y bordes de las muestras estaban suficientemente curados en treinta minutos para mantener su forma. La muestra a la que se había añadido nitrógeno también tenía una estructura firme y tenía una estructura de poros uniformes muy pequeña pero los lados y bordes no estaban tan completamente curados como las que contenían oxígeno y aire. La muestra de dióxido de carbono y la muestra a la que no se había añadido gas estaban blandas y parecían estar insuficientemente curadas aun después de que habían sido sometidas a calor adicional. Los lados y bordes de estas muestras eran muy blandos con el resultado de que las células de gas tendían a fluir juntas haciendo un tipo inferior de espuma. Se determinaron las propiedades de esfuerzo-tensión para las muestras preparadas con aire, oxígeno y nitrógeno, siendo imposible determinar ensayos de esfuerzo-tensión para el dióxido de carbono y muestras sin gas debido a la blandura del producto acabado. Los resultados de las propiedades de esfuerzo-tensión se muestran debajo:

224150 28



EJEMPLO II

	<u>Densidad; Kgs. por metro cub.</u>	<u>Tracción;grs. por ctm.²</u>	<u>Alargamiento por ciento</u>
Aire	80 kgs./m ³	19'7 g/cm ²	140
Oxígeno	80 kgs./m ³	24'1 "	180
Nitrógeno	80 kgs./m ³	11'3 "	130

5 De los resultados mostrados en las tablas
será evidente que el empleo de cantidades relativamente
pequeñas de aire, nitrógeno u oxígeno en la mezcla de
reacción tiene un efecto aparentemente acelerador sobre
la cura de la mezcla de reacción implicada. Esto será
10 demostrado por los aumentos de temperatura relativos ob-
servados en las mezclas de reacción que contienen estos
gases. Los productos acabados preparados según la prác-
tica del invento mostraban una mejora definitiva en el
tamaño, de los poros, uniformidad de los poros y firme-
za de la estructura celular producida.
15

Aunque se han mostrado ciertas realizacio-
nes representativas y detalles a fin de ilustrar el in-
vento, será evidente a los expertos en esta técnica que
pueden hacerse varios cambios y modificaciones de los
20 mismas sin salirse del espíritu o alcance del invento.

La presente solicitud, que corresponde a
la presentada en los Estados Unidos de América con fe-
cha 25 de Febrero de 1955, bajo el número 490.691, se
acoge a los beneficios establecidos por el Artículo 51
25 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

224150



- N O T A -

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento de fabricar una estructura celular flexible que incluye la fase de hacer reaccionar un material polímero que contiene hidrógeno activo, un poliisocianato y agua, conduciéndose la citada reacción mientras la mezcla contiene un gas escogido del grupo que consiste en aire, nitrógeno y oxígeno, es-
10 tando el gas presente en una cantidad que varía de 0'5a 20 centímetros cúbicos a la presión atmosférica por cien gramos de la mezcla.

15 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1 caracterizado porque el material polímero que contiene el hidrógeno activo es un líquido.

20 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2 caracterizado porque la mezcla se forma del gas y material polímero que contiene el hidrógeno activo, añadiendo a los mismos el poliisocianato y agua para formar la mezcla de reacción y permitiendo que

224150

26



la citada mezcla de reacción espume y frague en presencia del gas.

4º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado porque el gas empleado es aire.

5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado porque el gas empleado es oxígeno.

6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes caracterizado porque la mezcla de gas y material que contiene el hidrógeno activo se forman agitando mecánicamente el material que contiene el hidrógeno activo en una atmósfera de gas.

7º.- Un procedimiento de fabricar una estructura celular flexible.

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

La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sólo de sus caras.

Madrid, 26 SEP. 1957

P. A.
Alberto de Ezabur
Por Poder

C/rg.

- 11 -