

2 26325

P - 14.047

TR. 1297

226325

26 ENE. 1956



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

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 PARA PREPARAR PRODUCTOS CELULARES ELASTOMEROS Y FLEXIBLES".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a la preparación de materiales celulares elastómeros flexibles. Más particularmente, se refiere a métodos para preparar estructuras



226325

celulares elastómeras flexibles formadas a partir de mezclas líquidas de reacción que contienen poli-isocianatos y a productos mejorados obtenidos por el uso de estos métodos.

5

10

15

20

La producción de estructuras celulares elastómeras flexibles a partir de mezclas de reacción polímeras líquidas que contienen poliisocianatos es un desarrollo relativamente reciente. Las mezclas de reacción a partir de las cuales se hacen las estructuras celulares contienen materiales polímeros que, o son líquidos a temperatura ambiente o son capaces de ser fundidos a temperaturas relativamente bajas. Los materiales polímeros contienen átomos de hidrógeno activo que reaccionan con los grupos isocianatos para extender todavía las cadenas moleculares. El reactivo de poliisocianato realiza una triple función en la mezcla de reacción. Opera para extender las cadenas del material polímero para reaccionar con agua a fin de generar dióxido de carbono gaseoso y para enlazar transversalmente o curar, el material polímero. El dióxido de carbono puesto en libertad hace que la mezcla líquida de reacción se dilate y espume con la formación resultante de una estructura celular flexible.

25

Esta triple función del poliisocianato en la reacción y la naturaleza exotérmica de algunas de las reacciones implicadas han originado ciertos problemas en la producción de las estructuras celulares elastómeras y ciertas propiedades indeseadas en el producto terminado.



1932

226325

La propia mezcla de reacción es un líquido bastante viscoso que, a medida que avanzan la extensión de las cadenas y las reacciones de cura, cambia progresivamente para volverse más viscoso y, finalmente, para dar un sólido celular elástico curado. Si la generación del dióxido de carbono es interrumpida pronto en la reacción general, la mezcla no es suficientemente viscosa y carece de la resistencia interna necesaria para impedir que el gas generado suba a la superficie y escape. A veces esto provoca un aplastamiento parcial de la mezcla de reacción espumada que da como resultado un material curado que tiene una densidad variable y una película relativamente gruesa en su superficie. Otras veces, esta generación prematura de gas causa un aplastamiento sustancialmente completo de la mezcla espumada que da como resultado un material sustancialmente sólido en lugar de un material celular. Si, por el contrario, el gas es generado tarde en el curso de la reacción, la expansión elástica de la masa es impedida con el resultado de que el gas últimamente desarrollado se difunde a través de la masa creando espumas de gran densidad. También, el gas últimamente desarrollado tiende a provocar la ruptura interna o superficial de la espuma para producir fisuras internas o superficiales indeseables en el producto.

El control de la temperatura a reacción es un medio para efectuar la generación del gas en el



tiempo deseado. Sin embargo, este control es complicado por la naturaleza exotérmica de alguna de las reacciones que entran en juego. Se cree que el calor exotérmico generado mientras estas diversas reacciones están teniendo lugar contribuye, al menos en parte, a una contracción del material curado. Esta contracción da como resultado objetos curados que no tienen la misma forma y dimensiones que el molde en el cual es colada la mezcla de reacción.

Por consiguiente, el objeto principal de este invento es crear métodos mejorados para producir estructuras flexibles celulares elastómeras a partir de mezclas de reacción que comprenden poliisocianato agua y un material polímero que contiene hidrógeno activo. Otro objeto es el de crear productos consistentemente uniformes y de gran calidad a partir de estas mezclas de reacción. También es un objeto del invento crear estructuras elastómeras flexibles celulares que tienen sustancialmente la misma forma y dimensiones que el molde en el cual están formadas. Todavía otro objeto es proporcionar control sobre la generación de gas en la mezcla de reacción. Otros objetos aparecerán a medida que avance la descripción.

Los objetos de este invento se consiguen preparando primero un polímero preliminar a partir de un material polímero que contiene hidrógeno activo, de peso molecular especificado, de índice ácido especificado y



226325

una cantidad controlada de un diisocianato, permitiendo que la reacción entre estos materiales continúe hasta que haya sido generado en esencia todo el calor exotérmico de la reacción y hasta que se haya disipado y añadiendo luego poliisocianato adicional y agua para proporcionar la cura de la mezcla de reacción y la generación de gas en ella.

Per la expresión "hidrógeno activo" usada para describir el tipo de materiales polímeros útiles en la práctica de este invento queremos dar a entender aquellos átomos de hidrógeno que son reactivos según se miden y determinan por el método de Zerewitinoff. Ejemplos de materiales polímeros que contienen hidrógeno y que son útiles en la práctica de este invento son los poliésteres, poliésteramidas y glicoles de éter polialcohlénicos. Los poliésteres se preparan por la reacción de condensación entre uno o más glicoles y uno o más ácidos carboxílicos dibásicos. Los poliésteramidas se preparan a partir de uno o más glicoles uno o más ácidos carboxílicos dibásicos y cantidades relativamente pequeñas de uno o más compuestos amínicos bifuncionales tales como ácidos amino carboxílicos, aminoalcoholes y diaminas. Pueden emplearse pequeñas cantidades de materiales trifuncionales al preparar los poliésteres y poliésteramidas, que contienen hidrógeno activo. Los glicoles de éter polialcohlénico son poliésteres con terminación en hidroxilo derivados de óxidos alcohilénicos o glicoles o de otros éteres



226325

heterocíclicos tales como dioxolano.

La práctica de este invento queda limitada a materiales polímeros que contienen hidrógeno activo y que poseen un peso molecular medio de 750 a 2.250 y, en el caso de poliésteres y poliesteramidas, un índice ácido no mayor de 5. Esta gama de peso molecular corresponde a materiales polímeros que contienen hidrógeno activo y que posean un número reactivo (la suma del número hidroxilo y del índice ácido) de 50 a 150. Se prefiere emplear un material polímero que contiene hidrógeno activo con un número reactivo de aproximadamente 60, un índice ácido no mayor de 2 y un peso molecular medio correspondiente aproximado de 1.870. Como quiera que el agua es reactiva con el diisocianato empleado para formar el polímero previo, el material polímero que contiene hidrógeno activo debe ser sustancialmente anhidro y no contener más de 0,2% de agua en peso.

En la preparación del polímero previo puede emplearse cualquier diisocianato o mezclas de diisocianato. Se prefieren con mucho los diisocianatos que son líquidos a temperatura ambiente. Ejemplos representativos de los diisocianatos que pueden emplearse en la preparación del polímero previo son hexametilen diisocianato; para-fenilen diisocianato; meta-fenilen diisocianato; 4,4'-difenil diisocianato; 1,5-naftalen diisocianato; 4,4'-difenilen metano diisocianato; 4,4'-éter difenil diisocianato; 3,3'-dimetil 4,4'-difenil diisocianato; y 3,3'-dimetoxi 4,4'-difenil diisocianato. Los diisocianatos pre-



226325

feridos son los toluen diisocianatos que son líquidos a temperatura ambiente.

Al preparar el polímero previo al diisocianato debe emplearse en una gama de 0,90 a 1,10 moles por mol de material polímero que contiene hidrógeno activo. Si se emplean menos de 0,90 moles de diisocianato se ha observado que el producto terminado muestra alguna tendencia a contraerse desde las dimensiones del molde en el cual se cuela. Si se emplean más de 1,10 moles de diisocianato, se ha observado que los productos terminados son de estructura relativamente basta y están también expuestos a aplastamiento interno de la estructura celular.

De acuerdo con la práctica de este invento, el material polímero que contiene hidrógeno activo de peso molecular medio e índice de ácido especificados se hace reaccionar con la proporción antes indicada de diisocianato hasta que el calor exotérmico de la reacción haya sido en gran parte generado y derivado del sistema. Cuando esta reacción puede llevarse a cabo a temperaturas que oscilan desde la ambiente a 100°C, y tiempos que varían desde 20 minutos a dos horas, se prefiere preparar el polímero previo permitiendo que la reacción avance desde 20 minutos a una hora a temperaturas entre 50 y 70°C. Los mejores resultados se obtienen haciendo reaccionar el diisocianato con el material polímero que contiene hidrógeno activo a aproximadamente 60°C



26
226325

durante aproximadamente 30 minutos. La cantidad del calor exotérmico disponible que debe ser generada y retirada del polímero previo con el fin de conseguir los objetos de este invento, puede determinarse del mejor modo comparando la temperatura interna o de reacción con la temperatura externa o del baño. A medida que es generado el calor exotérmico de reacción, la temperatura de la reacción sube gradualmente por encima de la temperatura del baño hasta una temperatura máxima que, está quizás de 2 a 15° por encima de la temperatura del baño. Luego, la temperatura de la reacción desciende lentamente. En el momento en que la temperatura de reacción alcanza un máximo y comienza a caer, será generado suficiente calor exotérmico para producir sobre los productos terminados conseguidos mediante la preparación del polímero previo los efectos beneficiosos deseados.

El polímero previo preparado como hemos descrito debe enfriarse, si es necesario, a temperatura ambiente después de que ha sido desarrollado el calor exotérmico, ya que la reacción entre el diisocianato y el material polímero continúa a velocidad reducida. Si el polímero previo ha de usarse inmediatamente en la formación del material celular flexible deseado, no han de tomarse precauciones especiales en relación con el almacenaje del polímero previo. Sin embargo, si el polímero previo ha de guardarse tanto como varios días antes de usarlo, debe almacenarse en condiciones frías y anhidras



226325

a fin de conservar la estabilidad del polímero previo
protegiéndolo contra un aumento de viscosidad. Una vez
que el polímero previo ha sido preparado en la forma des-
crita es tratado para obtener la estructura celular en
5 la forma terminada añadiéndole el poliisocianato el agua
y si se desea, un catalizador y otros ingredientes de mez-
cla y dejando que la mezcla de reacción completa espume y
cure. La espumación y la gelificación o cura de la mezcla
de reacción tendrán lugar a temperatura ambiente aunque
10 se prefiere operar a temperaturas entre 50 y 60°C durante
aproximadamente 15 a 20 minutos realizándose después un
tratamiento térmico de 30 a 60 minutos a 80-100°C, des-
pués de lo cual la estructura celular puede sacarse del
molde o de la superficie de colada sin deformarla.

15 La práctica de este invento se muestra por
el ejemplo siguiente, en el cual a menos que se diga lo
contrario, las partes son en peso.

Ejemplo I.

20 Un poliéster (800 partes) preparado a par-
tir de ácido adípico y 99 moles por ciento de glicol die-
tilénico y un mol por ciento de N-metil dietanol amina y
con un número hidroxilo de 54,1 y un índice ácido de 1,8
se mezcló con 69,6 grs. de diisocianato de tolueno. Se
preparó un polímero previo a partir de esta mezcla calen-
25 tándola durante 15 minutos a temperatura de 65 a 81°C.
El polímero previo líquido se enfrió a temperatura am-



226325

biente y luego, 100 partes del mismo se mezclaron con
17,9 partes de diisocianato de tolueno, 0,84 partes de
un acelerador preparado condensado butiraldehido y anili-
na y 3,66 partes de agua. Después de mezclar vigorosamen-
5 te la composición, se vertió en un molde de acero recu-
bierto de politetrafluoretileno, para eliminar cualquier
posible adherencia entre la espuma y la superficie del
molde. El ascenso de la espuma fué completo en aproximada-
mente 3 1/2 minutos y la estructura espumada se dejó curar
10 durante 20 minutos a 50-60°C y luego a una hora a 100°C.
Después de sacar del molde el material celular curado,
las determinaciones mostraron que había encogido en 1%
con respecto a las dimensiones del molde que tenía 100
por 150 por 150 mms. La densidad del material curado era
15 de 77 Kgs/m³. Se preparó una segunda muestra como se ha
descrito en el ejemplo I salvo que no se hizo polímero
previo y todos los reactivos se mezclaron juntos sin inten-
tar generar y disipar primero el calor exotérmico de la reac-
ción. Esta muestra espumó sustancialmente en el mismo tien-
20 po, pero durante la cura, se contrajo desde los seis lados
de la muestra cúbica hasta aproximadamente 1/3 de su volu-
men original. La deformidad de la muestra impidió determi-
nar su densidad.

El catalizador empleado al formar ambas mues-
25 tras se hizo desde aproximadamente 24 moles de butiraldehi-
do y un mol de anilina. Estos productos de condensación y
los métodos para su preparación se describen en "The



220325

Journal of American Chemical Society volumen 70, pag. 1.624,
de abril de 1.928.

5 además de la preparación del polímero previo como se ha descrito en el ejemplo, se prepararon otros polímeros previos a temperaturas que oscilaban desde la ambiente a 100°C durante tiempos que variaban desde 20 minutos a dos horas, empleándose las temperaturas más altas con los tiempos más cortos y las más bajas con lo más largos. Estos polímeros previos, de los cuales había sido derivada una parte sustancial del calor exotérmico de reacción, produjeron, cuando se hicieron reaccionar con agua y polisocianato, productos de reacción celulares, dimensionalmente estables, de gran calidad, y consistentemente uniformes.

15 Aun cuando se han mostrado ciertas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar el invento, será evidente para los técnicos que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu á del alcance del invento.

20 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 13 de Mayo de 1955, bajo el No. 508.323, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



2 2 6 3 2 5

- O - N O T A - O -

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

5

1º. - Un procedimiento para preparar productos celulares elastómeros y flexibles que incluye la operación de formar un polímero previo haciendo reaccionar (A) un material polímero que contiene hidrógeno activo con un peso molecular medio de 750 a 2.250 y un índice de ácido no mayor de 5 con (B) desde 0,90 a 1,10 moles de un diisocianato por mol de dicho material polímero hasta que la generación del calor exotérmico de la reacción haya terminado en esencia, derivar el calor generado de la reacción, añadir poliisocianato y agua al polímero previo.

10

15

2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual el poliisocianato adicional y el agua se añaden al polímero previo, y la mezcla se cura.

20

3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, en el cual el diisocianato usado es diisocianato de tolueno.

4º. - Un procedimiento según se reivindica

226325

264



ca en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual el material polímero que contiene hidrógeno activo es un poliéster y la reacción para la formación del polímero previo se lleva a cabo a una temperatura entre la ambiente y 100°C, alcanzando la temperatura de la mezcla de reacción una temperatura máxima.

5
10
5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual se usa un poliéster lineal anhídrido que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.870 y un índice ácido no mayor de 2 con una cantidad molecular aproximadamente igual de diisocianato de tolueno llevándose a cabo la reacción durante aproximadamente 30 minutos a 60°C.

15
20
6º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, en el cual, después de la eliminación del calor exotérmico, se añade agua y se añaden también al polímero previo aproximadamente dos moles de diisocianato de polietileno por mol de poliéster, y la mezcla de reacción se espuma y cura, primero durante aproximadamente 15 minutos a 50-60°C y luego durante aproximadamente 1 hora a 100°C.

7º. - Un procedimiento para preparar productos celulares elastómeros y flexibles.

25
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

226325



Esta Memoria consta de trece hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ENE. 1956

P. A.

Antonio de Elorza
Ant