

229770

P.- 14.683.-

T R-2091.



JUL 1950

229770

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 N 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 REGULAR LA COMPRESION DE ESTRUCTURAS CELULARES FLEXIBLES ELASTOMERAS"

=====

Este invento se refiere a la preparación de estructuras celulares flexibles elastómeras. Más en particular se refiere a la preparación de estructuras celulares flexibles elastómeras preparadas a partir de mezclas de reacción líquidas de materiales polímeros que contengan hidrógeno activo, poliisocianatos y agua. Todavía más específicamente se refiere a los métodos de preparación de estructuras celulares mejoradas a partir de materiales polímeros que contengan hidrógeno activo. poliisocianatos y agua, y a las estructuras perfeccionadas obtenidas

5

10



229770

nidas por estos métodos.

La producción de estas estructuras celulares flexibles elastómeras es un progreso reciente. Las estructuras se forman a partir de materiales polímeros que sean líquidos a la temperatura ambiente o capaces de fundirse a temperaturas relativamente bajas. Los materiales polímeros contienen átomos de hidrógeno activo que reaccionan con los grupos isocianato ampliando la cadena molecular. El poliisocianato reaccionante ejecuta una función triple en la mezcla de reacción. Funciona ampliando la longitud de la cadena del material polímero, reacciona con agua formando dióxido de carbono gaseoso y forma uniones transversales o cura el material polímero de cadena ampliada. El dióxido de carbono gaseoso que se libera en la reacción produce una mezcla espumosa que pasa a ser una estructura celular flexible elastómera después del curado.

El término "hidrógeno activo" utilizado para designar el material polímero, significa aquellos átomos de hidrógeno que son reactivos, según se miden y determinan por el método de Zerewitinoff. Ejemplos de materiales polímeros que contienen hidrógeno activo son los poliésteres, poliesteramidas y glicoles de éteres polialquilénicos.

Los poliésteres se preparan por condensación de uno o más glicoles con uno o más ácidos carboxílicos dibásicos. Las poliesteramidas se preparan a partir de uno o más glicoles, uno o más ácidos carboxílicos dibásicos y cantidades relativamente pequeñas de uno o más com-



950

229770

puestos amínicos bifuncionales, como por ejemplo, ácidos aminocarboxílicos, aminoalcoholes y diaminas. También pueden emplearse en la preparación de poliésteres y poliesteramidas pequeñas cantidades de materiales trifuncionales.

5 Los glicoles de éteres polialquilénicos son poliésteres derivados de óxidos de alquileno o glicoles, o de éteres heterocíclicos, como el dioxolano, terminados en grupos hidróxilo. Más ejemplos de estos materiales que contienen hidrógeno activo y métodos para su preparación se describen en las U.S. Patents 2,625,531; 2,625,532; y 2,625,535, 10 que describen poliesteramidas y poliésteres, y 2,702,797 y 2,682,873 que describen glicoles de éteres polialquilénicos. Los materiales preferidos que contienen hidrógeno activo utilizados en la práctica de este invento, que son preferi- 15 dos, son poliésteres y poliesteramidas que tengan un peso molecular medio de aproximadamente 750 a 2.250, un índice de acidez no mayor de 5 y un índice de hidróxilo de 50 a 150. Los resultados mejores se obtienen con un material polímero que contenga hidrógeno activo, que posea un índice 20 de acidez no mayor de 2, un índice de hidroxilo de 60 aproximadamente y un peso molecular medio correspondiente de 1,900 aproximadamente. Se prefiere también que estos polímeros sean prácticamente anhidros y que no contengan más de uno 0,2 por ciento en peso de agua.

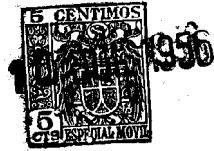
25 Cualquier poliisocianato orgánico, o mezclas de poliisocianatos, pueden emplearse para producir estructuras celulares flexibles elastómeras. La cantidad



229770

de poliisocianato debe ser suficiente para ampliar la cadena y formar uniones transversales en el material polímero y para reaccionar con agua formando dióxido de carbono gaseoso. En general, pueden emplearse de 2 a 8 equivalentes de isocianato por mol de material polímero, obteniéndose los mejores resultados mediante el empleo de unos 3 moles aprox. de diisocianato por mol de material polímero. Ejemplos representativos son el diisocianato de hexametileno; diisocianato de para-fenileno; diisocianato de meta-fenileno; diisocianato de 1,5-naftaleno; diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Los diisocianatos preferidos son aquellos que son líquidos a la temperatura ambiente, como los diisocianatos de tolueno.

Uno de los empleos posibles más importantes de estas estructuras celulares flexibles elastómeras es en el almohadillado, empleándose una gran cantidad de material en la fabricación de asientos de automóviles, asientos de aviones, asientos de autobuses y muebles. Cuando se emplea para el almohadillado cualquier tipo de material celular elastómero flexible, como por ejemplo, látex espumoso, puede utilizarse en combinación con medios de almohadillado auxiliares, como los muelles espirales metálicas, en cuyo caso bastarán capas relativamente delgadas del material espumoso elastómero. Sin embargo, cuando se utiliza un almohadillado espumoso sin muelles auxiliares, debe ser lo suficientemente grueso para mantener cómodamente al que lo utiliza. Esto requiere que el almohadillado ten-



229770

ga una compresión relativamente baja. El almohadillado re-
lativamente grueso y de compresión relativamente baja pre-
senta una cierta tendencia al "desplazamiento lateral", en-
tendiendo por tal el movimiento de la parte superior del al-
5 mohadillado, paralela a la porción inferior del mismo, cuan-
do se aplica una fuerza horizontal débil.

Este "desplazamiento lateral" provoca una
sensación de inclinación o bamboleo, que se nota especialmen-
te en los vehículos en movimiento como automóviles, autobu-
10 ses, metropolitano y similares. El "desplazamiento lateral"
está provocado porque la resistencia a la compresión o al
movimiento de la mayoría de los materiales celulares flexi-
bles elastómeros es muy aproximadamente la misma cuando se
mide en un plano horizontal o vertical. Se han ideado méto-
15 dos para disminuir el "desplazamiento lateral", como por ejem-
plo, rodear el almohadillado de una parte periférica rígida
para limitar su movimiento lateral o cubrir la superficie
con una cinta semirígida que tienda a endurecer algo el al-
mohadillado o, encerrando todo el almohadillado en una cu-
20 bierta de tela, cuero o algún otro tipo de material no elás-
tico. Estas soluciones al problema del desplazamiento la-
teral van normalmente acompañadas de una disminución en la
comodidad.

Por lo tanto, el objeto más amplio de este
25 invento es proporcionar materiales celulares flexibles elas-
tómeros en los que se disminuya el "desplazamiento lateral"
sin sacrificar la comodidad. Otro de los objetos es propor-



229770

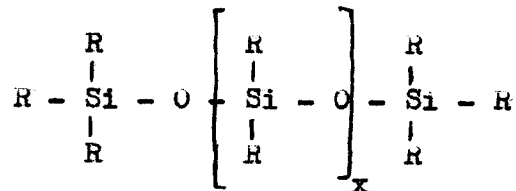
5 cionar un método de producción de un almohadillado celular,
flexible, elastómero, en el que las características de com-
presión, o de soporte de la carga, sean marcadamente dife-
rentes en una dirección, comparadas con la dirección perpen-
dicular a esta. Todavía otro de los objetos es proporcionar
un método de modificar el tamaño y forma de las celulas in-
dividuales en los materiales celulares flexibles elastómeros.
Todavía otro objeto es proporcionar estructuras celulares
flexibles elastómeras que tengan mejor estabilidad horizon-
10 tal. Otros objetos aparecerán en la siguiente descripción
del invento.

Los objetivos de este invento se consiguen
mediante el empleo de cantidades relativamente pequeñas de
aceite de silicona en la mezcla de reacción que contiene el
15 material polímero con hidrógeno activo, el poliisocianato y
agua. La cantidad de aceite de silicona empleada en la prác-
tica de este invento debe ser de 0,002 a 0,02 partes en peso
de la mezcla de reacción total. El empleo de aceite de si-
licona en cantidades menores de 0,002 partes en peso no pro-
duce los resultados deseados, mientras que el uso de más de
20 0,02 partes en peso de aceite de silicona provoca la des-
trucción de la espuma. Es sorprendente que el aceite de si-
licona puede ser tolerado en una cantidad sea la que fuere,
en la preparación de artículos espumados puesto que es sabi-
do que el aceite de silicona es un depresor de la espuma.
25

Los aceites de silicona son polímeros línea-
les del tipo representado por la fórmula general:



229770



5 en la que R es un radical orgánico de peso molecular relativamente bajo, con metilo o etilo y X es un número entero que representa el número de unidades en la cadena molecular. Estos aceites son líquidos claros que pueden obtenerse en un amplio margen de viscosidades, lo que viene determinado por la longitud de la cadena del polímero. Los aceites de
10 silicons tienen viscosidades en el intervalo de 40 a 1.000 centistokes, medido a 38°C. y se venden por la General Electric, Dow-Corning y Linden Air Products.

Para aclarar la práctica de este invento se prepararon las siguientes mezclas de reacción:

15

PREPARACION DE POLIESTER

Se preparó un poliester mediante la reacción de condensación de ácido adípico y cantidades moleculares aproximadamente iguales de etielenglicol, dietilenglicol, y butanodiol-1,4. Este poliester tenía un índice de
20 hidróxido de 60,0 y un índice de acidez de 2,0.

PREPARACION DEL PRIMER POLIMERO

El poliester, (700 partes) preparado como se describió anteriormente, se mezcló con 68 partes de una mezcla de diisocianatos de tolueno que contengan aproximadamente 85 por ciento del isómero 2,4 y aproximadamente 15
25 por ciento del isómero 2,6. Los ingredientes se mezclaron íntimamente y se calentaron durante 35 minutos a 60°C.,



229770

después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente.

PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ACTIVADORA

5 Se preparó una solución activadora mezclando juntamente 80,3 partes del poliéster preparado como se describió anteriormente, 24,5 partes de agua, 4,2 partes de N-metilmorfolina, 0,3 gramos de un emulsificante que era un alcohol alcoholado de un poliéster arílico, y 7,5 partes de un producto de condensación butiraldehído/anilina. Este
10 producto de condensación se preparó de aproximadamente cuatro moles de butiraldehído y un mol de anilina. Estos productos de condensación y métodos para su preparación se describen en "The Journal of American Chemical Society", Vol. 70, pgs. 1624-29, Abril 1948.

15 La práctica de este invento se aclara mediante los ejemplos siguientes en los que, a menos que se indique otra cosa, las partes representan partes en peso. Estos ejemplos deben considerarse como representativos mas que restrictivos de los límites de este invento.

20

EJEMPLO 1

El primer prepolímero (98,5 partes), preparado como se describió anteriormente, se mezcló con 28,3 partes de diisocianato de tolueno y 1,9 partes de aceite de ricino. Esta mezcla se mezcló íntimamente y a continuación se mezcló con 14,7 partes de la solución activadora
25 preparada como se describió anteriormente. Esta mezcla completa de reacción se mezcló íntimamente y se vertió en un



229770

molde, en el que se expandió y curó. La mezcla espumosa se calentó durante 20 minutos a 55°C. seguido de 60 minutos a 100°C. para completar el curado.

EJEMPLO 2

5 El primer prepolímero (98,5 partes) preparado como se describió anteriormente se mezcló con 28,3 partes de diisocianatos de tolueno y 1,9 partes de aceite de ricino. El conjunto se mezcló íntimamente y a continuación se mezcló con 14,7 partes de solución activadora
10 preparada como se describió anteriormente y 0,0042 partes ó 0,003 por ciento, basado en el peso total de la mezcla, de aceite de silicona. Esta mezcla de reacción completa se mezcló íntimamente y se vertió en un molde en el que se expandió y curó. La mezcla espumosa se calentó durante
15 20 minutos a 55°C., seguido de 60 minutos a 100°C. para completar el curado.

EJEMPLOS 3,4 y 5

Los ejemplos 3, 4 y 5 se prepararon de idéntica forma como en el ejemplo 2, excepto que se variaron
20 las cantidades de aceite de silicona que se añadieron a cada una según se indica en la tabla I a continuación.

En la Tabla I de debajo se dan los resultados de las operaciones de ensayo sobre los productos de los Ejemplos 1 a 5. La cantidad de aceite de silicona se da como porcentaje basado sobre el peso total de la mezcla. La
25 densidad se indica en gramos por centímetro cúbico. La compresión se midió en la dirección del ascenso de la espuma



229770

(C_v) y en la normal a esta (C_h). La compresión se mide como la fuerza en Kg necesaria para deformar una superficie circular de 320 centímetros cuadrados hasta el 75 por ciento de su espesor original. El método para determinar la compresión se describe en "Rubber Manufacturers' Association Buyer's Specification" en la sección sobre espuma de caucho latex, publicada el 1 de Abril de 1953. Los valores C_v/C_h indicados en la tabla I son la relación del valor C_v dividido por el valor C_h .

10

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Aceite de sili- cona %</u>	<u>Densidad</u>	<u>C_v</u>	<u>C_h</u>	<u>C_v/C_h</u>
1	0,000	0,060	33,5	42	0,80
2	0,003	0,054	46,7	34,5	1,36
3	0,006	0,054	47,2	34	1,38
4	0,010	0,055	37,2	17,8	2,10
5	0,020	0,052	47,6	27,2	1,75

15

20

25

El efecto del empleo de aceite de silicona sobre la estructura celular del material espumoso se ilustra mediante los dibujos adjuntos en los que se representan secciones de las muestras espumosas preparadas de acuerdo con los ejemplos 1 a 5. Estos dibujos indican que cuando la cantidad de aceite de silicona aumenta, aumenta también el tamaño de las células individuales y las células se alargan en la dirección del ascenso de la espuma como se indica mediante las flechas. Este alargamiento de las células en el sentido del ascenso de la espuma se cree que es, por lo



229770

5 menos parcialmente, responsable del incremento observado en la compresión. Las células se agrandan y generalmente más elípticas en forma cuando se aumenta el contenido en aceite de silicona. Los valores de compresión aumentados se observan en el plano del eje más largo de estas células generalmente elípticas.

PREPARACION DEL SEGUNDO PREPOLIMERO

10 El poliester (700 partes), preparado como se describió anteriormente, se mezcló con 76,7 partes de una mezcla de diisocianatos de tolueno, que contenía aproximadamente 85% del isómero 2,4 y aproximadamente 15% del isómero 2,6. Se añadieron entonces a la mezcla 4,5 partes de butanodiol 1,4. Los ingredientes se mezclaron vigorosamente y se calentaron durante 35 minutos a 60°C., después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

EJEMPLO 6

20 El segundo prepolímero, (99,8 partes) preparado como se describió antes, se mezcló con 28,3 partes de diisocianato de tolueno y 1,9 partes de aceite de ricino. El conjunto se mezcló íntimamente y a continuación se mezcló con 14,7 partes de la solución activadora preparada como se describió anteriormente. Esta mezcla completa de reacción, se mezcló íntimamente y se vertió en un molde donde se dejó expandir y curar. La mezcla espumosa se calentó durante 20 minutos a 60°C., seguido de una hora a 100°C para completar el curado.



229770

EJEMPLO 7

5 El segundo prepolímero (99,8 partes), preparado como se describió anteriormente, se mezcló con 28,3 partes de diisocianato de tolueno y 1,9 partes de aceite de ricino. El conjunto se mezcló íntimamente y a continuación se mezcló con 14,7 partes de solución activadora, preparada como se describió anteriormente, y 0,0084 partes ó 0,006 por ciento, basado en el peso total de la mezcla, de aceite de silicona. El conjunto de reacción completo se
10 mezcló íntimamente y se vertió en un molde en donde se expandió y curó. La mezcla espumosa se calentó durante 20 minutos a 60°C., seguido de una hora a 100°C. para completar el curado.

EJEMPLOS 8 y 9

15 Los ejemplos 8 y 9 se prepararon de la misma forma que el ejemplo 7, excepto que se añadieron a cada uno cantidades variables de aceite de silicona, según se indica debajo en la Tabla II. Las propiedades indicadas en la Tabla II son las mismas que las indicadas en la Tabla I.

20

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Aceite de sili- cona %</u>	<u>Densidad</u>	<u>C_v</u>	<u>C_n</u>	<u>C_v/C_n</u>
6	0,000	0,068	39,4	48	0,82
7	0,006	0,066	44	37	1,18
8	0,009	0,063	45	28,2	1,60
25	9	0,055	33	17,7	1,87

Estos ejemplos indican que pueden producirse estructuras celulares flexibles elastómeras a partir de

229770

10



229770

5
10
mezclas de reacción de materiales polímeros que contengan hidrógeno activo, poliisocianatos y agua, que presentan valores de compresión muy diferentes medidos en el plano del ascenso de la espuma, comparados con la compresión medida en el plano perpendicular al ascenso de la espuma. Al colocar la estructura espumosa, al emplearla, de tal manera que el plano de compresión más elevada se coloque en el plano sometido al "desplazamiento lateral", es posible disminuir el "desplazamiento lateral" sin sacrificar la comodidad del que la utiliza.

15
Aunque se han descrito, con el propósito de aclarar el invento, ciertas formas representativas y detalles para llevarlo a cabo, es evidente para los entendidos en esta materia, que pueden hacerse cambios y modificaciones sin salirse del espíritu y límites del invento.

20
La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 21 de Diciembre de 1955, bajo el número 554.517, se acoge a los beneficios establecidos por el artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

229770



229770

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 1ª.- Un procedimiento de regular la compresión de estructuras celulares flexibles elastómetas, obtenidas a partir de mezclas de reacción de materiales polímeros que contengan hidrógeno activo, poliisocianatos y agua, que comprende la adición a la mezcla de reacción
10 de 0,002 a 0,02 por ciento en peso, sobre el peso total de la mezcla de reacción, de aceites de silicona, dejando que la mezcla de reacción se dilate y se cure.

 2ª.- Un procedimiento de producción de estructuras celulares flexibles elastómeras, que comprende
15 de la expansión y curado de una mezcla de reacción que contiene un material polímero que contenga hidrógeno activo, poliisocianatos y agua, en presencia de 0,002 a 0,02 por ciento en peso de aceite de silicona, sobre el peso de la citada mezcla de reacción.

20 3ª.- Un procedimiento de regular la compresión de estructuras celulares flexibles elastómeras.

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.

229770



229770

La presente Memoria consta de quince ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUL 1956

P. A.
Alberto de Elzaburu
Per. Ptas.
[Handwritten signature]



229770

Handwritten signature or initials

