



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 355 097**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04028823 .5**

(96) Fecha de presentación : **06.12.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1544229**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de espumas integrales de poliuretano.**

(30) Prioridad: **17.12.2003 DE 103 59 075**

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2011

(72) Inventor/es: **Eisen, Norbert;**
Arntz, Hans-Detlef y
Liebegott, Lutz

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2011

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 355 097 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano con zona periférica compactada y un núcleo celular, las llamadas espumas integrales, usando zeolitas inorgánicas.

5 Para la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano con una zona periférica compactada y una estructura interna celular se usó casi exclusivamente monofluorotrichlorometano (R11) como agente de expansión hasta que se supo del comportamiento perjudicial para el ozono. Junto con estos hallazgos se desarrollaron e investigaron una multiplicidad de otros agentes de expansión que contienen flúor del tipo de los hidrogenofluorocarburos (HFC) y fluorocarburos (FC). En estas investigaciones también se incluyeron hidrocarburos como se deduce de la bibliografía (documentos DE-A 3 430 285, US-A 3 178 490, US-A 3 182 104, US-A 4 065 410, DE-A 2 622 957, US-A 3 931 106 y DE-A 2 544 560).

10 Representantes típicos de los HFC son R365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano) y R245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) y de los hidrocarburos son n-pentano, iso-pentano, ciclopentano e iso-hexano. Además, también pueden usarse cetonas (por ejemplo, acetona) o éteres como agentes de expansión. Los agentes de expansión mencionados son adecuados para producir espumas integrales con una marcada zona periférica. Sin embargo, las mezclas de los agentes de expansión mencionados y las formulaciones de poliol o isocianatos que normalmente se preparan para el procesamiento en cuerpos moldeados tienen generalmente puntos de inflamación a temperaturas muy bajas, de manera que para las máquinas de procesamiento se necesita una llamada protección contra explosiones.

15 En el documento DE-A 1 804 362 se utilizan silicatos de aluminio alcalinos adicionalmente a los fluorocarburos para fabricar espumas de PUR que son menos susceptibles al encogimiento.

20 En el documento EP-A 723 989 se describen espumas aislantes de poliuretano con una densidad aparente de 37 - 48 kg/m³ que se fabrican usando agentes de expansión físicos, especialmente ciclopentano. Para atrapar el dióxido de carbono se utilizan epóxidos y catalizadores de fijación de CO₂.

25 En el documento US-A 4518718 se dan a conocer espumas rígidas de poliuretano para aplicaciones de secado que contienen hasta el 60% en peso de zeolitas. Las zeolitas se añaden mediante el llamado componente de poliol y de isocianato. Como agentes de expansión se utilizan hidrocarburos halogenados.

30 El documento US-A 5110834 describe espumas integrales de poliuretano que se espuman con agentes de expansión físicos. Las zeolitas se añaden al componente de poliol.

35 El documento EP-A 319 866 describe un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano con una densidad aparente de al menos 300 kg/m³ en el que se utilizan adsorbentes zeolíticos usando agua y/o dióxido de carbono. Las zeolitas se añaden a la formulación de poliol.

40 Era objetivo de la invención poner a disposición un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano de blandos a rígidos con zona periférica compactada y núcleo celular sin uso de agentes de expansión físicos que permitiera salir adelante sin medidas de protección contra explosiones.

45 Se encontró sorprendentemente que mediante el uso de zeolitas inorgánicas en el componente de isocianato podía mejorarse fuertemente la estructura integral de las piezas moldeadas, el procedimiento de espumación y la calidad de las piezas moldeadas en comparación con el documento EP-A 319 866.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de espumas integrales de poliuretano con densidades aparentes de 180 a 400 kg/m³ sin uso de agentes de expansión físicos, que se caracteriza porque una formulación de poliol (A) constituida por

- 40 a) al menos un componente de poliol con un índice de OH de 20 a 1050, preferiblemente 200 a 900, y una funcionalidad de 2 a 6, preferiblemente 2 a 5, o una mezcla de componentes de poliol con un índice de OH medio calculado de 250 a 650, preferiblemente 350 a 500, y una funcionalidad media calculada de 2,5 a 5, preferiblemente 3 a 4,5,
- b) dado el caso extensores de cadena y/o agentes de reticulación,
- c) dado el caso activadores,
- d) 0,5 - 5% en peso referido a (A) de agua como agente de expansión, y
- e) dado el caso aditivos y coadyuvantes en sí conocidos

se hace reaccionar con un componente de isocianato (B) constituido por

- f) poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados y/o prepolímeros de poliisocianato y

g) 2 - 10% en peso referido a (B) de zeolitas inorgánicas.

Las piezas moldeadas fabricadas según el procedimiento según la invención tienen en comparación con el estado de la técnica una mayor dureza superficial que indica una estructura integral mejorada, así como una distribución de densidades aparentes más favorable que se logra en el molde mediante un mejor comportamiento de fluencia.

5 Como poliisocianato f) se consideran poliisocianatos aromáticos discrecionales con un contenido de NCO de al menos el 20% en peso. Las mezclas de poliisocianatos conocidas de la serie de los difenilmetanos se usan de manera muy especialmente preferida, como las que son accesibles, por ejemplo, mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído. Estas mezclas de poliisocianatos especialmente muy adecuadas para el procedimiento según la invención presentan en general un contenido de isómeros de diisocianatodifenilmetano del 50 al 100% en peso y están constituidas esencialmente como resto por homólogos de mayor funcionalidad de estos diisocianatos. Los diisocianatos presentes en estas mezclas están constituidos esencialmente por 4,4'-diisocianatodifenilmetano en mezcla con hasta el 60% en peso referido a la cantidad total de los diisocianatos de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y dado el caso pequeñas cantidades de 2,2'-diisocianatodifenilmetano. Como poliisocianato f) también pueden utilizarse derivados de estos poliisocianatos modificados con uretano, carbodiimida o alofanato.

10 15 En el caso del componente polihidroxílico a) se trata de al menos un compuesto polihidroxílico orgánico, preferiblemente de una mezcla de varios compuestos polihidroxílicos orgánicos, presentando esta mezcla una funcionalidad hidroxilo (media) de 2,5 a 5, preferiblemente de 3,0 a 4,5 y un índice de hidroxilo (medio) de 250 a 650 mg de KOH/g, preferiblemente de 350 a 500 mg de KOH/g. En el caso de los constituyentes individuales del componente polihidroxílico a) se trata especialmente de polioléteres en sí conocidos como pueden obtenerse mediante alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas. Las moléculas de iniciador adecuadas son, por ejemplo, agua, propilenglicol, etilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, azúcar de caña, sorbitol, etilendiamina o mezclas de moléculas de iniciador de este tipo. Los agentes de alcoxilación adecuados son especialmente óxido de propileno y dado el caso óxido de etileno que puede usarse en mezcla con óxido de propileno o también por separado en etapas de reacción separadas durante la reacción de alcoxilación.

20 25 El componente polihidroxílico a) también puede contener, además de polioléteres de este tipo, alcanopolioles sencillos como etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano y/o glicerina como componentes de mezcla. Los poliolésteres habituales del estado de la técnica también pueden ser constituyentes del componente a), siempre y cuando éstos satisfagan las condiciones anteriormente mencionadas.

30 35 El componente de poliol a) se usa frecuentemente en forma cargada con aire. Es habitual una carga de aire de hasta el 35% en volumen referido a la presión atmosférica.

Como agente de expansión se usa agua. La cantidad total de agua incorporada en la formulación de poliol (A) se encuentra en del 0,5 al 5% en peso, preferiblemente en del 1 al 2% en peso referido al peso de la formulación de poliol A).

40 45 En el caso de los activadores c) dado el caso utilizados se trata sobre todo de las aminas terciarias conocidas que aceleran la reacción de poliadición de isocianato como, por ejemplo, trietilendiamina, N,N-dimetilanilina o N,N-dimetilciclohexilamina, o compuestos organometálicos, especialmente compuestos de estaño como, por ejemplo, octoato de estaño (II) o dilaurato de dibutilestaño. Según la invención también pueden usarse catalizadores de trimerización como, por ejemplo, acetatos alcalinos como acetato de sodio o de potasio, fenolatos alcalinos como fenolato de sodio o triclorofenolato de sodio o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol.

En el caso de los extensores de cadena/agentes de reticulación se trata de los compuestos conocidos habituales con índices de OH o NH de 600 a 1850 mg de KOH/g, preferiblemente de 1050 a 1850 mg de KOH/g, y con funcionalidades de 2 a 4.

Coadyuvantes esenciales según la invención son zeolitas inorgánicas, es decir, aluminosilicatos alcalinos o aluminosilicatos alcalinos-alcalinotérreos. Las zeolitas sintéticas son especialmente muy adecuadas (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4^a edición, tomo 17, páginas 9-18, Verlag Chemie, Weinheim/Nueva York).

Las zeolitas se usan en general en forma de polvos con un diámetro de partícula máximo de 100 µm, preferiblemente ≤ 10 µm.

Para el procedimiento según la invención son especialmente muy adecuadas las zeolitas sintéticas de tipo faujasita con la fórmula general

50 $(M', M''_{1/2})_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot z H_2O$

en la que

M' representa cationes sodio o potasio,

- M" representa cationes calcio o magnesio,
y puede asumir un valor de 2 a 6, pudiendo presentar las zeolitas sintéticas del tipo X un valor de y de 2 a 3, aquellas de tipo Y un valor de y de 3 a 6 y
z representa 0 o un número hasta 5,5 (tipo X) o representa 0 o un número hasta 8 (tipo Y).

5 Es especialmente muy adecuada una zeolita con el nombre Baylith® L como se comercializa por UOP.

Las zeolitas inorgánicas se utilizan en cantidades del 2 al 10% en peso, con especial preferencia del 3 al 5% en peso, referido del componente de poliisocianato (B).

10 En el caso del procedimiento según la invención también pueden usarse conjuntamente otros coadyuvantes y aditivos que se añaden generalmente a la formulación de poliol. A éstos pertenecen, por ejemplo, estabilizadores de espuma como, por ejemplo, aquellos basados en polisiloxanos modificados por poliéter, agentes ignífugos, estabilizadores, agentes de desmoldeo internos y similares.

Las espumas integrales de poliuretano fabricadas según la invención tienen una densidad aparente de 100 a 500 kg/m³, con especial preferencia de 180 a 400 kg/m³.

15 Para la realización del procedimiento según la invención se procede en general de forma que los componentes a) a e) se mezclen previamente entre sí y a continuación se combinen con el componente de poliisocianato B). El último mezclado mencionado se realiza, por ejemplo, usando mezcladores de agitadores o preferiblemente usando las unidades de mezclado a alta presión habituales que se usan normalmente para la fabricación de espumas de poliuretano. Inmediatamente después de la preparación de la mezcla de reacción se realiza el llenado del molde. En general, la temperatura de los moldes que van a usarse asciende a al menos 30°C, preferiblemente a al menos 50°C. 20 Las paredes interiores de los moldes pueden tratarse en caso necesario con agentes de desmoldeo externos en sí conocidos antes del llenado.

La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparación):

25 Formulación para la espuma rígida de PUR:

Componente A:

45,0 partes en peso	de sacarosa, poliéter de peso molecular 600 g/ml (índice de OH: 450) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con propilenglicol
35,0 partes en peso	de sacarosa, poliéter de peso molecular 360 g/mol (índice de OH:440) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con etilenglicol
15,0 partes en peso	de poliéter de peso molecular 160 g/mol (índice de OH:1030) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con trimetilolpropano
1 parte en peso	del estabilizador B 8411 (empresa Goldschmidt AG)
0,6 partes en peso	del activador Desmopac® PV (Bayer AG)
1,8 partes en peso	del activador Desmopac® DB (Bayer AG)
0,21 partes en peso	del activador Dabco 33 LV (Air Products)
1,05 partes en peso	de agua

Componente B:

Desmodur® 44V10L (Bayer AG)

30 Mezcla de poliisocianatos de la serie de los difenilmetanos preparada mediante fosgenación de un condensado de anilina/formaldehído; contenido de NCO: 31,5% en peso, viscosidad (a 25°C): 100 mPa·s.

Los componentes A y B se hicieron reaccionar en la relación en peso 100:148 mediante agitadores y se compactaron en un molde cerrado hasta una densidad aparente de 250 kg/m³. La densidad aparente libre de la espuma ascendió a 100 kg/m³.

Ejemplo 2 (comparación):

Formulación para la espuma rígida de PUR:

Componente A:

45,0 partes en peso	de sacarosa, poliéter de peso molecular 600 g/ml (índice de OH: 450) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con propilenglicol
35,0 partes en peso	de sacarosa, poliéter de peso molecular 360 g/mol (índice de OH:440) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con etilenglicol
15,0 partes en peso	de poliéter de peso molecular 160 g/mol (índice de OH:1030) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con trimetilolpropano
1 parte en peso	del estabilizador B 8411 (empresa Goldschmidt AG)
0,6 partes en peso	del activador Desmoralid® PV (Bayer AG)
1,8 partes en peso	del activador Desmoralid® DB (Bayer AG)
0,21 partes en peso	del activador Dabco 33 LV (Air Products)
1,95 partes en peso	de agua
6,0 partes en peso	de Baylith® L (zeolita de UOP)

Componente B:

- 5 Desmodur® 44V10L (Bayer AG)

Mezcla de poliisocianatos de la serie de los difenilmetanos preparada mediante fosgenación de un condensado de anilina/formaldehído; contenido de NCO: 31,5% en peso, viscosidad (a 25°C): 100 mPa·s.

10 Los componentes A y B se hicieron reaccionar en la relación en peso 100:137 mediante agitadores y se compactaron en un molde cerrado hasta una densidad aparente de 250 kg/m³. La densidad aparente libre de la espuma ascendió a 100 kg/m³.

Ejemplo 3 (según la invención):

Formulación para la espuma rígida de PUR:

Componente A:

45,0 partes en peso	de sacarosa, poliéter de peso molecular 600 g/ml (índice de OH: 450) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con propilenglicol
35,0 partes en peso	de sacarosa, poliéter de peso molecular 360 g/mol (índice de OH:440) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con etilenglicol
15,0 partes en peso	de poliéter de peso molecular 160 g/mol (índice de OH:1030) basado en óxido de 1,2-propileno iniciado con trimetilolpropano
1 parte en peso	del estabilizador B 8411 (empresa Goldschmidt AG)
0,6 partes en peso	del activador Desmoralid® PV (Bayer AG)
1,8 partes en peso	del activador Desmoralid® DB (Bayer AG)
0,21 partes en peso	del activador Dabco 33 LV (Air Products)
1,95 partes en peso	de agua

Componente B:

- 15 Desmodur® 44V10L (Bayer AG)

Mezcla de poliisocianatos de la serie de los difenilmetanos preparada mediante fosgenación de un condensado de anilina/formaldehído; contenido de NCO: 31,5% en peso, viscosidad (a 25°C): 100 mPa·s, así como 4% en peso de

Baylith® L (zeolita de UOP).

Los componentes A y B se hicieron reaccionar en la relación en peso 100:151 mediante agitadores y se compactaron en un molde cerrado hasta una densidad aparente de 250 kg/m³. La densidad aparente libre de la espuma ascendió a 100 kg/m³.

5 En los tres ejemplos, la densidad aparente libre ascendió a 100 kg/m³ y la densidad aparente final a 250 kg/m³; el factor de compactación fue 2,5. En la siguiente tabla se especifican las durezas Shore que representan una medida de lo marcado de la estructura integral.

	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2 (comparativo)	Ejemplo 3 (invención)
Shore D	33	38	44

10 Con el procedimiento inventivo se alcanzan durezas superficiales que si no sólo pueden alcanzarse con agentes de expansión físicos. Sin embargo, éstos o están prohibidos (HFC) o son inflamables (pentano). La utilización de zeolitas en el componente de isocianato eleva de nuevo considerablemente la dureza Shore en comparación con la utilización en la formulación de poliol. Con la formulación del Ejemplo 3 y la formulación del Ejemplo 1 se fabricaron placas con diferentes densidades aparentes:

Densidad aparente (kg/m ³)	180	200	225	250	275	350
Shore D (Formulación 1)	24	27	30	33	36	42
Shore D (Formulación 3)	32	35	39	44	48	56

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de espumas integrales de poliuretano con densidades aparentes de 180 - 400 kg/m³ sin uso de agentes de expansión físicos, caracterizado porque una formulación de poliol (A) constituida por

- 5 a) al menos un componente de poliol con un índice de OH de 20 a 1050, preferiblemente 200 a 900, y una funcionalidad de 2 a 6, preferiblemente 2 a 5, o una mezcla de componentes de poliol con un índice de OH medio calculado de 250 a 650, preferiblemente 350 a 500, y una funcionalidad media calculada de 2,5 a 5, preferiblemente 3 a 4,5,
- b) dado el caso extensores de cadena y/o agentes de reticulación,
- c) dado el caso activadores,
- 10 d) 0,5 - 5% en peso referido a (A) de agua como agente de expansión y
- e) dado el caso aditivos y coadyuvantes en sí conocidos

se hace reaccionar con un componente de isocianato (B) constituido por

- f) poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados y/o prepolímeros de poliisocianato y
- g) 2 - 10% en peso referido a (B) de zeolitas inorgánicas.