



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 287 525**

⑤1 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **03761458 .3**
⑧6 Fecha de presentación : **12.06.2003**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1517935**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

⑤4 Título: **Procedimiento para preparar un material de poliuretano moldeado.**

③0 Prioridad: **01.07.2002 EP 02014526**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

⑦3 Titular/es: **HUNTSMAN INTERNATIONAL L.L.C.**
500 Huntsman Way
Salt Lake City, Utah 84108, US

⑦2 Inventor/es: **Bleys, Gerhard, Jozef y**
Indesteege, Johan

⑦4 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

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

Procedimiento para preparar un material de poliuretano moldeado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar elastómeros de poliuretano moldeados que tienen una densidad de 200 - 1000 kg/m³ preparados a partir de una cantidad considerable de un poliol que tiene un contenido en oxietileno (OE) relativamente y de altas cantidades de agua.

10 Los documentos PCT/EP95/04144 y PCT/EP94/01659 describen la preparación de espumas flexibles, relativamente blandas, de baja densidad utilizando una alta cantidad de agua y una cantidad considerable de un poliol de poliéter que contiene una cantidad considerable de grupos oxietileno.

15 Los documentos WO 97/21750, WO 98/00450 y WO 00/55232 describen la preparación de elastómeros moldeados utilizando el mismo tipo de polioles en gran cantidad y una baja cantidad de agua.

Ninguna de estas citas menciona un problema encontrado al preparar tales elastómeros moldeados.

20 Es posible preparar elastómeros con buenas propiedades. Sin embargo, pueden hacerse mejoras; en particular en cuanto a los moldeos elastoméricos hidrófilos. Tales elastómeros hidrófilos podrían ser útiles en aplicaciones para calzado como plantillas y revestimientos internos para prendas de vestir informales y deportivas, aplicaciones en muebles como almohadillas de amortiguación y en aplicaciones médicas como almohadillas de presión para pacientes inmovilizados.

25 No es necesario mencionar que se necesitan requisitos especiales para tales materiales debido a su contacto cercano y algunas veces intenso con el cuerpo. Es necesario reducir tanto como sea posible la cantidad de compuestos perjudiciales lixiviables.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible preparar un material elastomérico moldeado que tiene buenas propiedades físicas y que comprende menos compuestos lixiviables y en particular sin catalizador. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de poliuretano elastomérico moldeado que tiene una densidad global de 200 - 1000 kg/m³, y preferiblemente de 200 - 500 kg/m³, y una carga de compresión, a una deformación del 40%, de al menos 25 kPa y preferiblemente de 50 - 500 kPa haciendo reaccionar, en un molde cerrado, un prepolímero terminado en isocianato que tiene un valor de NCO del 5 - 15% en peso y que es el producto de reacción de un poliisocianato y un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad nominal promedio de 2 - 6, un peso equivalente promedio de 500 - 5000 y un contenido en oxietileno del 50 - 90% en peso y 25 - 500 partes en peso de agua por 100 partes en peso de prepolímero. Además, la presente invención se refiere a un material de poliuretano sin catalizador, elastomérico, moldeado que tiene una densidad global de 200 - 1000 kg/m³ y preferiblemente de 200 - 500 kg/m³, una carga de compresión, a una deformación del 40%, de al menos 25 kPa y preferiblemente de 50 - 500 kPa, y un contenido en oxietileno del 25 - 70, y preferiblemente del 35 - 60% en peso. Preferiblemente, tal material se prepara según el procedimiento anterior.

40 La mayoría de los catalizadores utilizados en la preparación de materiales de poliuretano son aminas y compuestos de estaño. Es una gran ventaja cuando tales materiales pueden prepararse sin tales catalizadores. El procedimiento anterior proporciona esta oportunidad.

45 En el contexto de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

50 1) La expresión "átomos de hidrógeno reactivos con isocianato", tal como se utilizan en el presente documento con el fin de calcular el índice de isocianato, hace referencia al total de átomos de hidrógeno activos en grupos hidroxilo y amino presentes en las composiciones reactivas; esto significa que, con el fin de calcular el índice de isocianato en el procedimiento de espumado real, se considera que un grupo hidroxilo comprende un hidrógeno reactivo, se considera que un grupo amina primaria comprende un hidrógeno reactivo y se considera que una molécula de agua comprende dos hidrógenos activos.

55 2) Sistema de reacción: una combinación de componentes en la que los poliisocianatos se mantienen en uno o más recipientes separados de los componentes reactivos con isocianato.

60 3) La expresión "espuma de poliuretano" tal como se utiliza en el presente documento, hace referencia a productos celulares como los obtenidos al hacer reaccionar poliisocianatos con compuestos que contienen hidrógeno reactivo con isocianato, utilizando agentes espumantes, y en particular incluye productos celulares obtenidos con agua como agente espumante reactivo (lo que implica una reacción de agua con grupos isocianato proporcionando enlaces de tipo urea y dióxido de carbono y produciendo espumas de poliurea-uretano), y con polioles, aminoalcoholes y/o poliaminas como compuestos reactivos con isocianato.

65 4) El término "funcionalidad de hidroxilo nominal" se utiliza en el presente documento para indicar la funcionalidad (número de grupos hidroxilo por molécula) del poliol o composición de poliol suponiendo que ésta es la funcionalidad (número de átomos de hidrógeno activos por molécula) del/de los iniciador(es) utilizado(s) en su preparación, aunque en la práctica a menudo será algo menor debido a cierta insaturación terminal.

5) La palabra “promedio” hace referencia al número promedio, a menos que se indique lo contrario.

Los poliisocianatos utilizados para preparar los materiales de poliuretano pueden seleccionarse de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos, especialmente diisocianatos, como diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 4,4-diisocianato de dicitlohexilmetano y diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno, y en particular poliisocianatos aromáticos como diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianatos de fenileno, diisocianatos de naftaleno y lo más preferiblemente, diisocianatos de metilendifenileno (MDI) y sus homólogos que tienen una funcionalidad de isocianato de más de dos, como el MDI bruto y MDI polimérico.

Los poliisocianatos preferidos son diisocianatos de metilendifenileno seleccionados de 4,4'-MDI puro, mezclas isoméricas de 4,4'-MDI, 2,4'-MDI y menos del 10% en peso de 2,2'-MDI, y variantes modificadas de estos diisocianatos que contienen carbodiimida, uretonimina y/o grupos uretano, como uretonimina y/o MDI modificado con carbodiimida que tiene un contenido en NCO de al menos el 20% en peso y MDI modificado con uretano obtenido haciendo reaccionar MDI en exceso y un poliol de bajo peso molecular (peso molecular de hasta 1000) y que tiene un contenido de NCO de al menos el 20% en peso.

Si se desea, pueden utilizarse mezclas de los isocianatos mencionados anteriormente.

Si se desea, el poliisocianato puede contener partículas de urea y/o partículas de uretano dispersas preparadas de manera convencional, por ejemplo, añadiendo una cantidad menor de una diamina de isoforona al poliisocianato.

El poliisocianato más preferido es un poliisocianato que contiene al menos el 65%, preferiblemente al menos el 80%, y más preferiblemente al menos el 95% en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano o una variante del mismo. Puede consistir esencialmente en 4,4'-diisocianato de difenilmetano puro o mezclas de este diisocianato con uno o más poliisocianatos orgánicos distintos, especialmente otros isómeros de diisocianato de difenilmetano, por ejemplo el isómero 2,4' opcionalmente junto con el isómero 2,2'. El poliisocianato más preferido también puede ser una variante de MDI derivada de una composición de poliisocianato que contiene al menos el 65% en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano. Las variantes de MDI se conocen bien en la técnica y, para su uso según la invención, incluyen productos líquidos (a 25°C) obtenidos introduciendo grupos uretonimina y/o carbodiimida en dichos poliisocianatos, tal como poliisocianato modificado con carbodiimida y/o con uretonimina, que tiene preferiblemente un valor de NCO de al menos el 20% en peso, y/o mediante reacción de tal poliisocianato con uno o más polioles que tienen una funcionalidad de hidroxilo de 2 - 6 y un peso molecular de 62 - 1000, de forma que se obtiene un poliisocianato modificado, que tiene preferiblemente un valor NCO de al menos el 20% en peso. Se puede utilizar hasta el 25% en peso de otro poliisocianato junto con este poliisocianato más preferido; otros poliisocianatos preferidos son MDI polimérico y diisocianato de tolueno.

El poliol que tiene un contenido en oxietileno del 50 - 90% en peso que se utiliza en el prepolímero, se selecciona de polioles de poliéter, que contienen otros grupos oxialquilenos como grupos oxipropileno y/o oxibutileno; preferiblemente, estos polioles de poliéter son polioles de polioxietileno-polioxipropileno. Estos polioles tienen una funcionalidad nominal promedio de 2 - 6, y preferiblemente de 2 - 4, un peso equivalente promedio de 500 - 5000 y preferiblemente de 1000 - 4000, y un peso molecular de 2000 - 12000, y más preferiblemente de 2000 - 10000, y preferiblemente tienen un contenido en oxietileno del 60 - 85% en peso. La distribución del oxietileno y de otros grupos oxialquilenos sobre las cadenas de polímero puede ser del tipo de una distribución aleatoria, una distribución de copolímero de bloque o una combinación de las mismas. Pueden utilizarse mezclas de polioles. Se conocen los métodos para preparar tales polioles y tales polioles están disponibles comercialmente. Ejemplos son Arcol™ 2580 de Bayer, Caradol™ 3602 de Shell, Lupranol™ 9205 de BASF y Daltocel F442 de Huntsman Polyurethanes (Daltocel es una marca registrada de Huntsman International LLC).

El prepolímero se prepara según métodos conocidos en la técnica. Se conocen prepolímeros de este tipo; véanse, por ejemplo, los documentos EP 547765 y WO 00/55232. En general, el poliisocianato y el poliol se combinan en una cantidad relativa de forma que llegan al valor de NCO deseado y se permite que reaccionen, si se desea, a temperatura elevada y en presencia de catalizador. Preferiblemente no se utiliza catalizador.

Se utiliza agua en una cantidad de 25 - 500 partes en peso por 100 partes en peso de prepolímero; preferiblemente esta cantidad es de 25 - 300 partes en peso por 100 partes en peso de prepolímero.

Uno de los hallazgos sorprendentes es que no se necesitan otros componentes con el fin de preparar los materiales elastoméricos según la presente invención además del prepolímero y el agua. Ésta es una de las realizaciones preferidas de la presente invención: en el procedimiento según la presente invención no se utiliza otro material además del prepolímero y el agua.

Sin embargo, si se desea, también pueden utilizarse aquí otros compuestos reactivos con isocianato (además del agua) que se utilizan a menudo en la preparación de materiales elastoméricos moldeados. Ejemplos de otros compuestos de este tipo son extendedores de cadena y reticulantes que son compuestos reactivos con isocianato que tienen un peso equivalente inferior a 500 y una funcionalidad de 2 y 3 - 8, respectivamente, y otros compuestos reactivos con isocianato que tienen un peso equivalente promedio de más de 500, como polioles de poliéster, aminas de poliéter y polioles de poliéter, que tienen un contenido en oxietileno inferior al 50 o superior al 90% en peso.

ES 2 287 525 T3

Ejemplos de tales extendedores de cadena y reticulantes son etilenglicol, propanodiol, 2-metil-propano-1,3-diol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polioxietilendiones y trioles que tienen un peso equivalente inferior a 500, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, mono, di y trietanolamina, etilendiamina, toluendiamina, dietiltoluendiamina y diaminas y triaminas de poliéster que tienen un peso equivalente inferior a 500.

Preferiblemente, la cantidad de otros compuestos reactivos con isocianato de este tipo utilizados en el procedimiento según la presente invención es menor del 5% en peso, calculado sobre la cantidad de prepolímero utilizado, más preferiblemente esta cantidad es menor del 1% en peso.

Si se desea, pueden utilizarse aditivos que se conocen para su uso en materiales de poliuretano elastoméricos en el procedimiento según la presente invención. Ejemplos de tales aditivos son: catalizadores que potencian la formación de enlaces uretano como 1) catalizadores metálicos como octoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, 2) catalizadores de aminas terciarias como trietilendiamina e imidazoles como dimetilimidazol, y 3) otros catalizadores como ésteres de maleato y ésteres de acetato; tensioactivos; retardadores del fuego; supresores de humo; estabilizantes de radiación UV; colorantes; inhibidores microbianos; cargas; agentes de desmoldeo de molde internos y externos; materiales de cambio de fase como hidratos de sal, clatratos, ácidos grasos, hidrocarburos lineales como n-eicosano y n-hexadecano; tintes; fragancias; materiales higroscópicos como CaCl_2 y gel de sílice; polímeros superabsorbentes; fungicidas; insecticidas; otros pesticidas; adsorbentes; caucho y otros látex poliméricos; arcillas como nanoarcillas y micropartículas huecas como ExpancelTM.

Sin embargo, como ya se ha mencionado: preferiblemente no se utilizan catalizadores.

Los materiales elastoméricos según la presente invención se preparan alimentando el prepolímero y el agua, por separado o mezclados, en un molde abierto o cerrado, cerrando el molde en el caso de que esté abierto en la etapa previa, permitiendo que el prepolímero y el agua reaccionen y, si se desea, secando el material elastomérico obtenido a una temperatura superior a la temperatura ambiente, calentándolo y/o sometiéndolo a radiación, por ejemplo radiación de microondas. El secado puede realizarse en el molde o después de que el material elastomérico se ha extraído del molde. La superficie interna del molde puede tratarse con un agente de desmoldeo de molde externo. Si se va a realizar más de un moldeo, entonces la superficie interna del molde puede tratarse con un agente de desmoldeo de molde externo de este tipo antes de que se realice el primer moldeo, pero sin tratar al molde con tal agente antes de los moldeos posteriores, tal como se describe en el documento WO 00/55232.

El procedimiento puede realizarse en cualquier tipo de molde conocido en la técnica. Ejemplos de moldes de este tipo son moldes utilizados comercialmente para preparar partes de muebles de poliuretano, asientos para automóviles y partes de automóviles como volantes de dirección, reposabrazos, reposacabezas, paneles de carrocería y parachoques, y para suelas exteriores, suelas medias y plantillas para calzado.

El material del molde se puede seleccionar de los conocidos en la técnica como metal, por ejemplo, acero inoxidable y aluminio y resina epoxídica.

Si se utilizan otros compuestos o aditivos reactivos con isocianato para la preparación de los materiales elastoméricos, entonces estos pueden alimentarse en el molde por separado o juntos (disueltos, dispersos o emulsionados - según sea el caso) en agua.

La cantidad de prepolímero, agua y otros compuestos y aditivos reactivos con isocianato opcionales que se alimentan en el molde es preferiblemente de tal forma que el volumen de aumento libre que puede obtenerse con tal cantidad es el 10 - 1000% más que el volumen interno del molde, y lo más preferiblemente es el 25 - 500% superior. El prepolímero, el agua y/o el molde pueden calentarse antes de que el prepolímero y el agua se alimenten en el molde. Si se desea, la temperatura del agua es superior a la temperatura del prepolímero, tal como se describe en el documento EP 793681.

Los materiales de poliuretano elastoméricos obtenidos muestran además un buen endurecimiento por compresión por compresión y elasticidad y pueden utilizarse tal como se indicó anteriormente. La densidad total (OD, kg/m^3) y la deformación por carga de compresión al 40% (CLD, 40% kPa) se miden según las normas DIN 53420 y DIN 53577, respectivamente. Las propiedades físicas deben medirse después una vez que los moldeos se han secado hasta un punto tal que el peso del moldeo no disminuye en más del 0,5% por hora cuando se mantiene a 50°C.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se preparó un prepolímero haciendo reaccionar Suprasec MPR, de Huntsman Polyurethanes (Suprasec es una marca registrada de Huntsman International LLC) y CaradolTM 3602, de Shell en condiciones ambientales en una razón en peso de 40:60. A 75,5 g de este prepolímero se añadieron 37,75 g de agua, seguido por mezclado, vertiendo en un molde de aluminio (temperatura ambiente), cerrando el molde y permitiendo que reaccione. El tamaño interno del molde era de 15 x 20 x 1,5 cm y se pulverizó la superficie interna con un agente de desmoldeo de molde externo Münch ES-940/M.

ES 2 287 525 T3

Tras 5 minutos, se separó el material de poliuretano elastomérico moldeado se desmoldeó y se secó a 50°C durante 24 horas en un horno.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1 con la condición de que la cantidad de agua fuera de 75,5 gramos.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 1 con la condición de que Caradol™ 3602 se sustituyó por un poliol de polioxietileno-polioxipropileno que tiene un peso molecular de 8000, una funcionalidad de hidroxilo nominal de 3 y un contenido en oxietileno del 75% en peso (todo aleatorio). Se mezclaron 114,2 g de prepolímero y 57,1 g de agua y se vertieron en el molde.

Las propiedades físicas de los elastómeros obtenidos se facilitan en la siguiente tabla.

Ejemplo	1	2	3
Densidad, kg/m ³ (DIN 53420)	253	313	386
Elasticidad, % (ISO 8307)	47	42	63
Resistencia a la tracción, kPa (DIN 53504)	637	402	1050
Alargamiento de rotura, % (DIN 53504)	110	131	154
Deformación por carga de compresión al 40%, kPa (DIN 53577)	72	98	131

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para preparar un material de poliuretano, elastomérico, moldeado que tiene una densidad global de 200 - 1000 kg/m³, y una carga de compresión a una deformación del 40%, de al menos 25 kPa haciendo reaccionar, en un molde cerrado, un prepolímero terminado en isocianato que tiene un valor NCO del 5 - 15% en peso y que es el producto de reacción de un poliisocianato y un polioli de poliéter que tiene una funcionalidad nominal promedio de 2 - 6, un peso equivalente promedio de 500 - 5000 y un contenido en oxietileno del 50 - 90% en peso y 25 - 500 partes en peso de agua por 100 partes en peso de prepolímero.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es un poliisocianato que contiene al menos el 65% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano o una variante del mismo y el polioli es un polioli de polioxietileno-polioxipropileno que tiene una funcionalidad nominal promedio de 2 - 4, un peso equivalente promedio de 1000 - 4000, un peso molecular de 2000 - 10000 y un contenido en oxietileno del 60 - 85% en peso y la cantidad de agua es de 25 - 300 partes en peso por 100 partes en peso de prepolímero.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que no se utiliza catalizador.

20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, en el que los otros compuestos reactivos con isocianato se utilizan en una cantidad de como máximo 5 partes en peso por 100 partes en peso de prepolímero.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, en el que el material se seca a temperatura elevada.

25 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, en el que la cantidad de prepolímero, agua y otros compuestos reactivos con isocianato opcionales es de tal forma que el volumen de aumento libre que se puede obtener con tal cantidad es el 10 - 1000% más que el volumen interno del molde.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el volumen de aumento libre es el 25 - 500% más que el volumen interno del molde.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, en el que la densidad es 200 - 500 kg/m³ y la carga de compresión a una deformación del 40% es de 50 - 500 kPa.

35 9. Material de poliuretano, sin catalizador, elastomérico, moldeado que tiene una densidad global de 200 - 1000 kg/m³, una carga de compresión a una deformación del 40% de al menos 25 kPa y un contenido en oxietileno del 25 - 70% en peso.

40 10. Material según la reivindicación 9, en el que la densidad global es de 200 - 500 kg/m³, el contenido en oxietileno es del 35 - 60% en peso y la carga de compresión a una deformación del 40% es de 50 - 500 kPa.