



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 733**

51 Int. Cl.:
C08G 18/32 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05724793 .4**
96 Fecha de presentación : **07.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1725600**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2006**

54 Título: **Espumas rígidas de poliuretano con alta reactividad, para unión.**

30 Prioridad: **11.03.2004 US 552321 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Dow Global Technologies Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Lekovic, Huzeir;**
El-Khatib, Ali;
Billotto, Frank, Vincent;
Ozasahin, Ali y
Tabakovic, Rifat

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 309 733 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

Espumas rígidas de poliuretano con alta reactividad, para unión.

5 El presente invento se refiere a espumas rígidas de poliuretano, útiles como materiales de refuerzo en la industria del automóvil.

10 Las espumas de poliuretano han sido empleadas en la industria del automóvil y en otras industrias con varios fines. Por ejemplo, se han empleado espumas rígidas como refuerzo estructural, para evitar la corrosión y para amortiguar el sonido y las vibraciones. Típicamente, estas espumas se forman aplicando una formulación de espuma reactiva a una parte y permitiendo que la formulación experimente la formación de espuma en el sitio. Cuando se aplica la espuma, normalmente, la parte ya se encuentra montada sobre el vehículo. Esto significa que la formulación de espuma debe ser fácil de mezclar y suministrar, debe experimentar curado rápidamente antes de que se desprenda de la parte, y preferiblemente debe iniciar el curado a temperaturas moderadas. Con el fin de minimizar la exposición química a la que se ve sometido el operario, preferiblemente la formulación presenta un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles, especialmente isocianatos volátiles y aminas. Preferiblemente, los componentes individuales son estables en condiciones de almacenamiento a temperatura ambiente durante un largo período de tiempo.

15 La patente de EE.UU. N.º 5.817.860, de Rizk y col, describe un pre-polímero en el que está basado un sistema espumante para estas aplicaciones. El pre-polímero descrito en esa patente se prepara haciendo reaccionar un isocianato con un alcohol mono-funcional y un polioliol. Las espumas se preparan a partir de este pre-polímero, haciéndolo reaccionar con agua. A pesar de que, mediante este enfoque, es posible preparar una espuma rígida de buena calidad, existen varios inconvenientes. En primer lugar, dado que el pre-polímero se somete a curado con una corriente de agua, normalmente la relación en volumen de los reactantes (pre-polímero y agua) es bastante elevada, tal como 20 15:1 o más. Gran parte de los equipamientos suministradores disponibles a nivel comercial no pueden manejar dichas relaciones elevadas de componentes. En segundo lugar, con el fin de obtener una reacción suficientemente rápida con este sistema, normalmente resulta necesario precalentar los componentes a temperaturas de 80°C o más. Esto aumenta los costes energéticos, expone a los operarios a reactantes a temperatura elevada y reduce la viscosidad del sistema, lo que facilita el desprendimiento.

25 Los documentos WO 02/079340A1, WO 03/037948A1 y las patentes de EE.UU. Nos 8.641.634 y 6.423.766 describen enfoques para mejorar o modificar el sistema de la patente de EE.UU. N.º 5.817.880. Estos enfoques incluyen la utilización de materiales funcionales de metacrilato o de acrilato especial con el fin de permitir temperaturas de curado mucho más bajas, y la utilización de micro-esferas huecas para compensar la densidad y la resistencia a la compresión.

30 Un deseo continuo es aumentar más la velocidad a la que tiene lugar el curado del sistema de poliuretano. El curado rápido permite emplear componentes de viscosidad más baja, ya que el curado rápido provoca que, cuando se aplica sobre un sustrato, la formulación de espuma se deposite antes de que transcurra el tiempo necesario para el desprendimiento. El hecho de obtener un curado más rápido no debe hacerse a costa de densidad de la espuma o de propiedades físicas necesarias. Además, de manera deseable, las relaciones de componentes están dentro del intervalo de 1:5 a 6:1, con objeto de simplificar la mezcla y el suministro.

35 Es posible obtener curados muy rápidos aumentando las cantidades de catalizador y/o empleando componentes altamente reactivos. El problema de estos enfoques es que provocan el desorden en la secuenciación de las reacciones de soplado y de formación de gel. Esto hace que la espuma presente un densidad mayor que la esperada, propiedades físicas pobres y, en ocasiones, un curado incompleto.

40 Por tanto, resultaría deseable proporcionar un sistema rígido de poliuretano que experimente curado muy rápidamente hasta obtener una espuma rígida de buena calidad, particularmente una que pueda aplicarse a bajas relaciones de volumen y que pueda aplicarse a temperaturas de operación moderadas.

45 En un aspecto, este invento es un método para formar una espuma rígida de poliuretano unida a una parte de un automóvil que presenta una cavidad abierta, que comprende mezclar un componente de poliisocianato con un componente de polioliol, en presencia de un agente de soplado y de al menos un catalizador para la reacción de un polioliol con un poliisocianato, suministrando la mezcla resultante sobre la parte de un automóvil y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para provocar el curado de la misma, con objeto de formar una espuma que presenta una densidad aparente de 3 a 40 libras por pie cúbico (48-640 Kg/m³), que resulta adherente para el sustrato, y montar la parte del automóvil sobre un vehículo o configuración de vehículo cuando se aplica la formulación de espuma y se produce la formación de espuma.

50 en el que

- 55 a) el componente de poliisocianato contiene al menos un compuesto que presenta una pluralidad de grupos isocianato libres,
- 60 b) el componente de polioliol contiene materiales reactivos de isocianato que presentan una funcionalidad media de al menos alrededor de 2,0 e incluye al menos un polioliol y,

ES 2 309 733 T3

- c) la relación en volumen de componente de poliisocianato con respecto a componente de polioliol no es mayor que 5:1 y no es menor que 1:5,
- d) la relación de grupos isocianato en el componente de poliisocianato con respecto al número de grupos reactivos de isocianato en el componente de polioliol es de 0,7:1 a alrededor de 1,5:1;
- e) el agente de soplado incluye un carbamato de una alcanolamina; y
- f) el tiempo de formación de espuma de la mezcla es inferior a 2 segundos.

El proceso de este invento proporciona un método por el cual es posible preparar una espuma rígida de poliuretano, con las relaciones de mezcla apropiadas y a temperaturas de operación moderadas, al tiempo que se permite que la formulación se transforme muy rápidamente en una espuma de buena calidad. El método y la espuma resultante son especialmente apropiados para preparar refuerzos de espuma *in situ*, o espuma que amortigua el sonido o la vibración, especialmente para aplicaciones de automóviles, ya que da lugar a la formación de espuma en el punto en el que se necesita el refuerzo.

En este invento, se suministra una formulación de espuma de poliuretano sobre un sustrato que presenta una cavidad abierta. Por "cavidad abierta" se entiende que la parte del sustrato en la que se suministra la formulación de espuma de poliuretano está abierta a la atmósfera a medida que la espuma reacciona, se expande y experimenta curado. No se pretende que el término "cavidad" implique ninguna configuración o forma en particular, más allá de estar abierta a la atmósfera. La "cavidad" puede ser una zona planar considerable, una zona curva, un espacio hueco en el interior de una parte, u otra forma apropiada. La cavidad puede ser una que sea incapaz de retener un fluido debido a su forma u orientación.

Los sustratos de interés son automóviles en los que resulta deseable el refuerzo estructural, el amortiguamiento de la vibración o del sonido. Ejemplos de tales partes de vehículos incluyen soportes, segmentos oscilantes, cabezales, toberas, capotas, impelentes, juntas, raíles de marcos de ventana, sub ensamblajes del vehículo, partes hidro-conformadas, viguetas transversales y bastidores del motor. Estos se montan en un vehículo o configuración de vehículo cuando se aplica la formulación de espuma y tiene lugar la formación de espuma.

La formulación de espuma incluye un componente de poliisocianato, un componente reactivo de isocianato, un catalizador y un agente de soplado de carbamato como se ha descrito anteriormente.

El componente de poliisocianato incluye al menos un compuesto de poliisocianato orgánico. Compuestos de poliisocianato apropiados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Generalmente, se prefieren poliisocianatos aromáticos en base a su coste, disponibilidad y propiedades, aunque en los casos en los que la estabilidad a la luz es importante se prefieren los poliisocianatos alifáticos. Compuestos de poliisocianato ejemplares incluyen, por ejemplo, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), varios isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI), los denominados productos MDI poliméricos (que son una mezcla de isocianatos de polimetileno y polifenileno en MDI monomérico), 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, MDI hidrogenado (H₁₂ MDI), 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de metoxifenilo, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetilfenilmetano, diisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano, polifenilisocianatos de polimetileno hidrogenado, 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Los productos MDI poliméricos especialmente apropiados presentan un contenido de MDI libre de alrededor de 5 a alrededor de 40% en peso, más preferiblemente de alrededor de 10 a alrededor de 25% en peso, y presentan una funcionalidad media (número de grupos isocianato por molécula) de alrededor de 2,7 a 4,0, más preferiblemente de alrededor de 2,8 a alrededor de 3,4. Tales productos MDI poliméricos se encuentran disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial de PAPI®.

Con el fin de reducir la cantidad de compuestos orgánicos volátiles, aumentar las viscosidades de los componentes y las relaciones en volumen de equilibrio, el poliisocianato preferido es un pre-polímero con terminación de isocianato que se prepara a partir de un exceso de poliisocianato orgánico como se ha descrito anteriormente y al menos un polioliol. De manera ventajosa, el pre-polímero presenta un peso equivalente de isocianato de alrededor de 150, preferiblemente de alrededor de 175, a alrededor de 500, preferiblemente a alrededor de 350, más preferiblemente a alrededor de 250. Estos pesos equivalentes de isocianato corresponden a contenidos de NCO de alrededor de 28-8,4%, preferiblemente de 24-12%, más preferiblemente de alrededor de 24-16,8% en peso.

El polioliol(es) empleado en la preparación del pre-polímero con terminación de isocianato presenta una funcionalidad media de al menos alrededor de 2, de manera ventajosa de alrededor de 2 a alrededor de 6, especialmente de alrededor de 2 a alrededor de 3 e incluso más especialmente de alrededor de 2 a alrededor de 2,5 grupos hidroxilo por molécula. El peso equivalente por cada grupo hidroxilo puede variar ampliamente, hasta que el pre-polímero presente el peso equivalente deseado. El peso equivalente de cada polioliol puede variar de alrededor de 31 a 1500 o más, pero se encuentra preferiblemente por debajo de alrededor de 500, más preferiblemente por debajo de alrededor de 300 e incluso más preferiblemente de alrededor de 200 o por debajo.

ES 2 309 733 T3

Poliolios apropiados para ser utilizados en la preparación del pre-polímero con terminación de isocianato incluyen compuestos tales como alquilenglicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y similares), éteres de glicol (tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares), glicerina, trimetilolpropano, polioles que contienen aminas terciarias tales como trietanolamina, triisopropanolamina y aductos de óxido de etileno y/o óxido de propileno de etilen diamina, toluen diamina y similares, poliéter polioles, poliéster polioles y similares. Entre los poliéter polioles apropiados se encuentran los polímeros de óxido de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de 1,2-butileno o mezclas de tales óxidos de alquileno. Poliéteres preferidos son poli(óxidos de propileno) o polímeros de una mezcla de óxido de propileno y una pequeña cantidad (hasta alrededor de 12% en peso) de óxido de etileno. Estos poliéteres preferidos pueden presentar en el extremo hasta alrededor de 30% en peso de óxido de etileno.

Los poliéster polioles también resultan apropiados para preparar el pre-polímero. Estos poliéster polioles incluyen productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos o anhídridos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos con átomos tales como halógeno. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimetílico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Preferiblemente los polioles empleados en la preparación de los poliéster polioles presentan un peso equivalente de alrededor de 150 ó menos e incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilol propano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metil glucósido, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y similares. También resultan útiles los polioles de policaprolactona tales como los comercializados por The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de "Tone".

Poliolios preferidos para preparar el pre-polímero son alquilenglicoles, éteres de glicol de hasta alrededor de 75 de peso equivalente, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, triisopropanolamina y polioles de poli(óxido de propileno) de hasta alrededor de 200 de peso equivalente.

Además del compuesto de poliisocianato y del polioliol, en la preparación del pre-polímero es posible utilizar un acrilato hidroxifuncional o un metacrilato que contiene un grupo acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$) o metacrilato ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$) y un grupo hidroxilo reactivo con isocianato. Acrilatos hidroxifuncionales y metacrilatos incluyen acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), acrilato de 2-hidroxilpropilo, metacrilato de 2-hidroxilpropilo, acrilato de 4-hidroxil-n-butilo, acrilato de 2-hidroxil-n-butilo, metacrilato de 2-hidroxil-n-butilo, metacrilato de 4-hidroxil-n-butilo, poli(oxietileno)- y/o poli(oxipropileno)ésteres de ácido acrílico o metacrílico, en los que el número de grupos oxietileno y/o oxipropileno es preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 10 y similares. De los anteriores, se prefieren los metacrilatos, especialmente cuando el componente de polioliol contiene compuestos de amina primaria. HEMA es especialmente preferido. De manera ventajosa, la relación equivalente de acrilato hidroxifuncional o metacrilato (cuando está presente) con respecto a polioliol es de alrededor de 0,5:1, preferiblemente de alrededor de 0,75:1 y más preferiblemente de alrededor de 1,25:1 a alrededor de 4:1, preferiblemente a alrededor de 3:1, incluso más preferiblemente a alrededor de 2:1.

De manera ventajosa, el número total de equivalentes de polioliol más acrilato hidroxifuncional o metacrilato (si hubiera alguno) con respecto a poliisocianato orgánico de partida es tal que el pre-polímero presenta un peso equivalente de isocianato como se ha descrito anteriormente.

De manera conveniente, el pre-polímero se prepara mezclando el poliisocianato orgánico, el polioliol (y el metacrilato o acrilato hidroxifuncional, si se emplea) y sometiendo la mezcla a condiciones tales que el isocianato y los grupos hidroxilo reaccionen para formar el pre-polímero. De manera general, el tiempo de reacción es de al menos alrededor de 10 minutos a como máximo alrededor de 48 horas. La temperatura de la mezcla y de la etapa de reacción puede variar a lo largo de un gran intervalo, pero generalmente se encuentra limitada de manera que los reactantes no se descompongan, cualesquiera grupos acrilato o metacrilato no polimericen en cierta medida y la reacción transcurra a una velocidad practicable. Una temperatura preferida es de 20-75°C. De manera general, los reactantes entran en contacto en atmósfera seca y preferiblemente bajo atmósfera de nitrógeno u otra atmósfera inerte. Cuando está presente el acrilato hidroxifuncional o el metacrilato, es preferible preparar el pre-polímero en ausencia de materiales y condiciones tales como en las que los iniciadores de radicales libres aceleran la polimerización de los grupos acrilato y/o metacrilato.

Es posible utilizar un catalizador en la preparación del pre-polímero y preferiblemente se usa. Catalizadores apropiados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. N.º. 4.390.645, incorporados en la presente memoria a modo de referencia. Catalizadores representativos incluyen:

(a) aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano), bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfona, 4,4'-(óxido-2,1-etanodiol)bis y trietildiamina;

(b) fosfinas terciarias, tales como trialkilfosfinas y dialkylbencilfosfinas;

ES 2 309 733 T3

(c) quelatos de varios metales, tales como los que pueden obtenerse a partir de acetilacetona, benzilacetona, trifluoroacetil acetona, acetoacetato de etilo y similares con metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni;

5 (d) sales metálicas ácidas de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricoloruro de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto;

(e) bases fuertes, tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos;

10 (f) alcoholatos y fenolatos de varios metales, tales como $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$ y $Al(OR)_3$, en los que R es alquilo, arilo, y los productos de reacción de los alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialquilamino) alcoholes;

15 (g) sales de ácidos orgánicos con diversos metales, tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni y Cu, incluyendo, por ejemplo, acetato de sodio, octoato estannoso, oleato estannoso, octoato de plomo, secantes metálicos, tales como naftenato de manganeso y de cobalto; y

20 (h) derivados organometálicos de estaño tetravalente, As trivalente y pentavalente, Sb y Bi y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Los catalizadores se usan por regla general en cantidades pequeñas. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador empleado en la preparación de la composición de pre-polímero puede ser de alrededor de 0,0015 a alrededor de 5, preferiblemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 1% en peso.

25 El poliisocianato puede contener un plastificante. El plastificante también puede añadirse tras la preparación del pre-polímero, o puede estar presente durante su formación. El plastificante puede desempeñar varias funciones, tales como reducir la viscosidad del pre-polímero de manera que resulte más fácil de procesar y manejar, modificar la velocidad de la reacción de formación de espuma, o suavizar o de otro modo modificar las propiedades físicas de la espuma resultante de poliuretano. De manera general, el plastificante se encuentra desprovisto de grupos que reaccionen con el poliisocianato orgánico, poliol y (si se emplea) acrilato hidroxifuncional o metacrilato. Ejemplos de plastificantes incluyen ftalatos (por ejemplo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo y mezclas de ftalatos, tales como los comercializados por BASF Corporation, Mt Olive, NJ, con el nombre comercial de PLATINOL™ (tal como Platinol™ 79P)), fosfatos (por ejemplo, fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo y fosfato de cresilo y difenilo), bifenilos clorados y aceites aromáticos tales como VYCUL™ U-V (comercializado por Crowley Chemicals) y Jayflex™ L9P (comercializado por Exxon Chemicals). Cuando se emplea, la cantidad de plastificante puede variar a lo largo de un intervalo amplio, dependiendo de las propiedades espumantes deseadas. De manera general, cuando está presente, el plastificante varía de alrededor de 1% a como máximo alrededor de 50, preferiblemente de alrededor de 15 a alrededor de 45% en peso de la composición de poliisocianato.

40 La composición de pre-polímero también puede prepararse en presencia de un tensioactivo, tal como el descrito en la patente de EE.UU. Nº. 4.390.645. Típicamente, si se desea, el tensioactivo se utiliza para contribuir a la compatibilización de los otros componentes empleados en la preparación del pre-polímero. Además, el tensioactivo puede ser uno que juegue un papel beneficioso en la formación de una espuma a partir del pre-polímero. Ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes, tales como los preparados por la adición secuencial de óxido de propileno y a continuación de óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas, poli(éteres de etilenglicol) de alcoholes de cadena larga, aminas terciarias o sales de alquilolamina de ésteres de sulfatos ácidos de alquilo de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos y ácidos alquil arilsulfónicos. Se prefieren los tensioactivos preparados mediante adición secuencial de óxido de propileno y posteriormente óxido de etileno a propilenglicol, como son las organosiliconas sólidas o líquidas. Se prefieren más organosiliconas líquidas no hidrolizables. Cuando se utiliza un tensioactivo, típicamente está presente en una cantidad de alrededor de 0,0015 a alrededor de 1% en peso del componente de pre-polímero.

55 De manera ventajosa, el componente de isocianato formulado completamente presenta un peso equivalente de isocianato de alrededor de 150, preferiblemente de alrededor de 175, a alrededor de 750, preferiblemente a alrededor de 500, más preferiblemente a alrededor de 400. De manera ventajosa, la funcionalidad isocianato (exclusiva de materiales no reactivos tales como plastificantes, tensioactivos y similares) es de al menos alrededor de 2,0, preferiblemente de al menos 2,5, a alrededor de 4,0, preferiblemente a alrededor de 3,5, más preferiblemente a alrededor de 3,2 grupos isocianato/molécula de media.

60 Preferiblemente, el componente de poliisocianato también contiene menos que 25%, más preferiblemente menos que alrededor de 15%, especialmente 5% en peso o menos de compuestos que contienen isocianato con un peso molecular de 300 o menos. La presencia de dicho contenido tan bajo de isocianato monomérico reduce considerablemente los riesgos de exposición a la inhalación de poliisocianato, por lo que es posible reducir considerablemente o eliminar potencialmente los costosos controles de ingeniería tales como ventilación en corriente descendente.

65 El componente de poliol incluye un poliol o una mezcla de polioles. De la manera más típica, el componente de poliol incluye una mezcla de dos o más polioles distintos. La funcionalidad (número medio de grupos reactivos de isocianato/molécula) del componente de poliol (incluyendo polioles y compuestos funcionales de amina como se ha

ES 2 309 733 T3

descrito anteriormente, pero exclusivo de materiales reactivos que no son isocianato, si están presentes) es de al menos alrededor de 2,0, preferiblemente de al menos 2,3 y más preferiblemente de al menos 2,5.

5 Polioles apropiados son compuestos que presentan al menos dos grupos hidroxilo reactivos con isocianato por molécula, con la condición de que el componente de polioliol presenta una funcionalidad media de al menos alrededor de 2,0, preferiblemente de al menos 2,3 y más preferiblemente de al menos alrededor de 2,5, hasta alrededor de 6,0, preferiblemente hasta alrededor de 4,0. Preferiblemente, la funcionalidad de los polioles individuales varía de alrededor de 2 a alrededor de 12, más preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 8. Como se describe más en detalle a continuación, se prefieren las mezclas de uno o más polioles junto con otros compuestos reactivos de isocianato. El peso equivalente de hidroxilo de los polioles individuales puede variar de alrededor de 31 a alrededor de 2000 o más. Preferiblemente, el peso equivalente de hidroxilo de los polioles individuales es de alrededor de 31 a alrededor de 500, más preferiblemente de alrededor de 31 a alrededor de 250, incluso más preferiblemente de alrededor de 31 a alrededor de 200.

15 Se escoge el peso equivalente del componente de polioliol como un todo de manera tal que cuando la relación de grupos isocianato en el componente de poliisocianato con respecto al número de grupos reactivos de isocianato en el componente de polioliol es de alrededor de 0,7:1 a alrededor de 1,5:1, la relación en volumen del poliisocianato con respecto al componente de polioliol está dentro del intervalo de 4:1 a 1:4, preferiblemente de 2:1 a 1:2, especialmente de 1,5:1 a 1:1,5.

20 Entre los polioles apropiados están los descritos anteriormente como componentes del pre-polímero con terminación de isocianato.

25 Es preferible que el componente de polioliol incluya un polioliol que contiene una amina terciaria y/o un compuesto funcional de amina. La presencia de estos materiales tiende a aumentar la reactividad del componente de polioliol durante las primeras etapas de su reacción con el componente de poliisocianato. A su vez, esto contribuye a que la mezcla de reacción adquiera viscosidad más rápidamente cuando se mezcla en primer lugar y se aplica sin disminuir el tiempo de formación de crema, reduciéndose de este modo el desprendimiento o el goteo.

30 Dichos polioles que contienen amina terciaria incluyen, por ejemplo, trisopropanol amina, trietanolamina y aductos de óxido de etileno y/o de propileno de etilendiamina, toluendiamina o aminoetilpiperazina con un peso molecular de hasta alrededor de 800, preferiblemente de hasta alrededor de 400. También resultan de interés los denominados polioles "Mannich", que son productos de reacción alcoxilados de un fenol, formaldehído y una amina secundaria. Cuando están presentes, los polioles que contienen amina pueden constituir un componente principal o secundario del componente de polioliol. (En este invento, cantidad "principal" o componente "principal" es uno que constituye al menos 50% en peso del componente de polioliol en su totalidad). Por ejemplo, el polioliol que contiene amina terciaria puede constituir de alrededor de 1 a alrededor de 80% en peso del componente de polioliol.

40 El compuesto funcional de amina es un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos de isocianato, de los cuales al menos uno es un grupo de amina primaria o secundaria. Entre estos están monoetanolamina, dietanolamina, monoisopropanol amina, diisopropanol amina y similares, y poliaminas alifáticas tales como aminoetilpiperazina, dietil triamina, trietil tetraamina y tetraetilenpentamina. Entre estos componentes también se incluyen los denominados poliéteres aminados, en los que parte o la totalidad de los grupos hidroxilo del poliéter polioliol se convierten en grupos de amina primaria o secundaria. Dichos poliéteres aminados apropiados son comercializados por Huntsman Chemicals con el nombre comercial de JEFFAMINE®. Las conversiones típicas de grupos hidroxilo a grupos amina para estos materiales comerciales varían de alrededor de 70-95%, y de este modo estos productos comerciales contienen algunos grupos hidroxilo residuales además de los grupos amina. Entre los poliéteres aminados preferidos están los que presentan un peso por grupo reactivo de isocianato de alrededor de 100-1700 daltons, especialmente de alrededor de 100-250 daltons, y que presentan 2-4 grupos reactivos de isocianato por molécula.

50 De manera ventajosa, estos compuestos funcionales de amina constituyen no más que alrededor de 30% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,25 a alrededor de 15% en peso, especialmente de alrededor de 1 a alrededor de 5% en peso del peso total de componente de polioliol.

55 Con el fin de conferir rigidez a la espuma, también puede añadirse al componente de polioliol una pequeña cantidad de un polioliol de peso equivalente elevado (es decir 800 o mayor, preferiblemente de alrededor de 1500-3000). Preferiblemente, este polioliol de peso equivalente elevado es un poliéter polioliol que presenta de dos a tres grupos hidroxilo por molécula. Más preferiblemente, es un poli(óxido de propileno) que puede tener en un extremo hasta 30% (en peso del polioliol) de poli(óxido de etileno). El polioliol de peso equivalente elevado puede contener partículas poliméricas dispersas. Estos materiales son conocidos comercialmente y habitualmente son denominados "polioles poliméricos" (o, en ocasiones "polioles co-poliméricos"). Las partículas poliméricas dispersas pueden ser, por ejemplo, polímeros de un monómero de vinilo (tal como partículas de estireno, acrilonitrilo o estireno-acrilonitrilo), partículas de poliurea o partículas de poliuretano. Polioles poliméricos o co-poliméricos que contienen de alrededor de 2 a alrededor de 50% o más en peso de partículas poliméricas dispersas resultan apropiados. Cuando se emplea, este polioliol polimérico o co-polimérico puede constituir hasta alrededor de 45%, preferiblemente de alrededor de 5 a alrededor de 40%, del peso de todos los materiales reactivos de isocianato en el componente de polioliol.

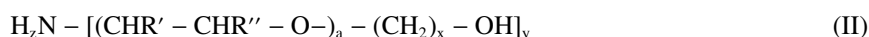
ES 2 309 733 T3

El agente de soplado incluye un carbamato de una amina que contiene al menos un grupo hidroxilo. Preferiblemente, la amina contiene al menos un, preferiblemente uno o dos, grupos éter por molécula. De manera conveniente los carbamatos se preparan haciendo reaccionar una alcanolamina con dióxido de carbono, como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.735.970, 5.464.880, 5.587.117 y 5.859.285. Alcanolaminas de interés incluyen, por ejemplo, N-metil-2-aminoetanol, N-etil-2-aminoetanol, 2-(2-N-metil-aminoetil)-1,2-etanodiol, N,N'-bis-(β-hidroxi-
5 etil)-etilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)propil)etilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)etil)-1,2-propilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)propil)-1,3-propanodiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)etil)-1-metil-2,4- y 2,6-diaminociclohexano, N,N'-bis-(β-hidroxi)propil)-p-xilendiamina, N-(β-hidroxi)etil)-N'-(β-hidroxi)propil)etilendiamina o tris-(β-hidroxi)etil)-1,6,11 triaminoundecano. Otras alcanolaminas apropiadas presentan la estructura general



en la que R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₅ o un grupo de estructura (CR²R³)_n, R² es de manera independiente hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₅ y n es un número entero de 2 a 6.

Alcanolaminas especialmente preferidas presentan la estructura



en la que y es al menos uno, z + y es igual a 3, R' y R'' son de forma independiente hidrógeno, etilo o metilo, x es un número de 1 a 4, y a es 1 ó 2, con la condición de que a multiplicado por y no es mayor que 2. Alcanolaminas especialmente preferidas de este tipo son 2-(2-aminoetoxi)etanol y 2(2-(2-aminoetoxi)etoxi)etanol.

De manera conveniente el carbamato se encuentra en un medio líquido no acuoso con el fin de reducir su viscosidad hasta un valor deseado. Por "no acuoso", se entiende que el medio líquido contiene menos que 0,5% en peso de agua, preferiblemente menos que 0,2% en peso de agua. El medio líquido puede ser un material aprótico o prótico. Materiales próticos son, para los fines de este invento, los que contienen grupos reactivos de isocianato, en particular uno o más grupos hidroxilo. Se prefieren medios líquidos de diol y triol, tales como alquilenglicol o triol, polioxi-
30 alquilen diol o triol tal como poli(oxietilenglicol) o triol o poli(oxipropilenglicol) o triol. Preferiblemente, el diol o el triol presenta un peso molecular de alrededor de 31 a alrededor de 1000, preferiblemente de 31 a 600 y más preferiblemente de 31 a alrededor de 400. Ejemplos de dioles y trioles apropiados incluyen etilenglicol, 1,2- ó 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-, 1,3- ó 1,4-butanodiol, glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicol y aductos de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o cualquiera de estos. El medio líquido puede constituir de 5 a 95%, preferiblemente de alrededor de 25-75%, y más preferiblemente de alrededor de 40-60% del peso combinado de medio y carbamato.

El carbamato puede prepararse empleando los métodos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.735.970, 5.464.880, 5.587.117 y 5.859.285. En general, el dióxido de carbono se combina con la amina en condiciones de presión atmosférica o super-atmosférica, a una temperatura de 0 a 100°C, en presencia del medio líquido (si lo hubiera). Se prefieren temperaturas dentro del intervalo de 0-40°C. Dado que normalmente la reacción es exotérmica, puede emplearse refrigeración u otros medios de control de la temperatura con el fin de moderar la temperatura. Puede usarse hasta una cantidad estequiométrica de dióxido de carbono. No obstante, es posible utilizar una cantidad de dióxido de carbono por debajo de la estequiometría, en cuyo caso puede quedar algo de amina sin reaccionar en la mezcla de carbamato.

Una mezcla apropiada de carbamato disponible comercialmente es Specflex™ NR 566, disponible en The Dow Chemical Company. Este producto contiene un carbamato de una alcanolamina de la estructura II anterior, y contiene alrededor de 45% de un medio líquido de glicol.

El carbamato puede ser el único agente de soplado. En tales casos, se utiliza suficiente carbamato para proporcionar la espuma con la densidad deseada. Cuando se utiliza como único agente de soplado, es posible preparar fácilmente densidades de espuma dentro del intervalo de alrededor de 10 a alrededor de 40 libras/pie cúbico (160-640 kg/m³). Cuando el carbamato es el único agente de soplado, se prefieren densidades de espuma de alrededor de 10 a alrededor de 25 libras/pie cúbico (192-400 kg/m³). En base neta (es decir, al margen de cualquier medio líquido que pueda estar presente), cantidades apropiadas de carbamato son de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de polioliol. Un intervalo más apropiado es de alrededor de 0,75 a alrededor de 5 partes de carbamato por cada 100 partes en peso del componente de polioliol.

Pueden incorporarse otros agentes de soplado a la mezcla de reacción para contribuir aun más en la expansión o para obtener una densidad de espuma más baja. Estos incluyen agentes físicos de soplado tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición, hidrofluorocarburos, fluorocarburos, clorofluorocarburos, hidroclorofluorocarburos y similares. Preferiblemente, estos presentan puntos de ebullición dentro del intervalo de alrededor de 50 a alrededor de 120°C. El agua es un agente auxiliar de soplado útil, ya que reacciona con los grupos isocianato del pre-polímero para generar dióxido de carbono y reticulación del polímero. Es posible obtener densidades de espuma algo menores, tan bajas como de 48 kilogramos/metro cúbico o menores, preferiblemente tan bajas como 80 kilogramos/metro cúbico, cuando se emplean agentes de soplado auxiliares. Resulta preferible emplear las cantidades de agente de soplado de

ES 2 309 733 T3

carbamato indicadas anteriormente, incluso cuando está presente un agente de soplado auxiliar, con el fin de obtener los reducidos tiempos de formación de crema que se precisan.

5 En el método, se emplea un catalizador para la reacción del polioliol con el isocianato. De la manera más típica, este catalizador puede incorporarse al componente de polioliol, pero en algunos casos puede mezclarse con el componente de poliisocianato o puede añadirse como corriente por separado. Con respecto a la preparación del pre-polímero, se han descrito anteriormente catalizadores apropiados. No obstante, se prefieren catalizadores de amina terciaria, y especialmente se prefieren los denominados catalizadores de amina "reactiva" que contienen un grupo hidroxilo o un grupo de amina primaria o secundaria que puede reaccionar con un isocianato para quedar químicamente unido a la espuma. Entre estos catalizadores especialmente preferidos están éter N,N,N-trimetil-N-hidroxiethyl-bis (aminoetilico) (disponible en Huntsman Chemical con el nombre comercial de ZF-10) y dimetil 1-2(2 aminoetoxy)etanol (disponible en Nitrol-Europe con el nombre de NP-70), y los comercializados por Air Products con los nombres comerciales Dabco™ 8154 and Dabco™ T.

15 La cantidad de catalizador se escoge junto con los otros componentes para proporcionar, de manera deseada, el tiempo rápido de formación de crema. El tiempo de formación de crema, es decir, el tiempo posterior a la mezcla de los componentes de poliisocianato y polioliol en el que tiene lugar una reacción visible, es de 2 segundos o menos, preferiblemente de 1,5 segundos o menos y más preferiblemente de 1 segundo o menos. La cantidad necesaria de catalizador depende en cierto modo del catalizador en particular. Generalmente, las cantidades descritas anteriormente con respecto a la preparación del pre-polímero resultan apropiadas.

20 Además, el componente de polioliol y/o el componente de pre-polímero puede contener varios componentes auxiliares ya que resultan útiles en la preparación de una espuma rígida, tal como tensioactivos, rellenos, colorantes, enmascaradores de olor, retardadores de llama, biocidas, anti-oxidantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos, agentes tixotrópicos y agente de apertura de célula.

Tensioactivos apropiados incluyen los copolímeros de polisiloxano/poliéter disponibles comercialmente tales como Tegostab (nombre comercial de Goldschmidt Chemical Corp.) tensioactivos B-8462 y B-8404, y DC-198 y DC-5043, disponibles en Dow Corning.

30 Ejemplos de retardadores de llama apropiados incluyen compuestos de fósforo, compuestos que contienen halógenos y melamina.

35 Ejemplos de materiales de carga y pigmentos incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, tintes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de humo.

Ejemplos de estabilizadores UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutil tiocarbamato de cinc, 2,6,-diterciaributi catecol, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas estéricamente y fosfitos.

40 Ejemplos de agentes de apertura de célula incluyen anti-espumantes que contienen silicio, ceras, sólidos finamente divididos, perfluorocarburos líquidos, aceites de parafina y ácidos grasos de cadena larga.

45 Generalmente, los aditivos anteriores se utilizan en pequeñas cantidades, tales como de alrededor de 0,01% a alrededor de 1% en peso del componente de poliisocianato.

50 La espuma de acuerdo con el invento se prepara mezclando los componentes de polioliol y poliisocianato en presencia del catalizador y del carbamato (y otros ingredientes opcionales), suministrando la mezcla a un sustrato como se ha descrito anteriormente, y dejando que los reactantes reaccionen y den lugar a la formación de una espuma adherida. Aunque este invento no se encuentra limitado por ninguna teoría, se piensa que el carbamato reacciona muy rápidamente con los grupos isocianato, liberando CO₂ de manera simultánea a la formación de un enlace de urea con el grupo isocianato. Dado que la reacción sencilla provoca tanto la formación de gel como el soplado, la secuenciación de estas reacciones deja de ser un problema importante. La adquisición de la viscosidad inicial resulta muy rápida debido a la reacción de los grupos isocianato con los grupos amina liberados del carbamato. Esto permite que el gas generado quede confinado en la mezcla que reacciona y por tanto que provoque la expansión de la misma.

55 Otra ventaja de este invento consiste en que es posible obtener estos tiempos tan rápidos de formación de crema incluso cuando se mezclan los componentes a temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta temperaturas moderadamente elevadas, tal como de alrededor de 20 a alrededor de 75°C, preferiblemente de alrededor de 30-60°C. Esto simplifica el manejo y la aplicación de la espuma. Otra ventaja del invento es que debido a las reducidas relaciones en volumen de los componentes de polioliol e isocianato, es posible utilizar una variedad de equipamientos de mezcla y suministro disponibles comúnmente.

60 Preferiblemente, la formulación de espuma además presenta un tiempo de consistencia no pegajosa menor que 20 segundos, preferiblemente menor que 15 segundos y más preferiblemente de alrededor de 9-12 segundos.

65 La formulación de espuma experimenta curado en el sitio, generalmente sin aplicación adicional de calor o energía para que tenga lugar el curado, aunque es posible utilizar calor si se desea para acelerar el curado. Normalmente, no es necesario aplicar calor para provocar la expansión completa y el curado.

ES 2 309 733 T3

De manera ventajosa, las relaciones de los componentes de poliisocianato y poliol se escogen de forma que se proporcione un índice de isocianato (relación de NCO con respecto a grupos reactivos de isocianato) de alrededor de 0,7, preferiblemente de alrededor de 0,85, más preferiblemente de alrededor de 0,95, a alrededor de 1,5, preferiblemente a alrededor de 1,25, más preferiblemente a alrededor de 1,15. El componente de poliol y el componente de isocianato se mezclan con una relación en volumen de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 4:1 a 1:4, más preferiblemente de alrededor de 2:1 a 1:2, incluso más preferiblemente de alrededor de 1,5:1 a 1:1,5.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar el invento, pero no se desea que limiten el alcance del mismo. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

El Componente de Pre-polímero A se prepara mezclando los siguientes componentes bajo atmósfera de nitrógeno y calentando a 71°C hasta obtener un contenido de NCO constante:

Componente	Partes en peso	Peso equivalente	Funcionalidad
Metacrilato de hidroxietilo	4,7	131	1
Poli(óxido de propileno)diol de peso molecular 400	1,88	200	2
MDI polimérico	68,37	141	3,2
Plastificante (Jayflex™L9P)	25,0	--	0
Cloruro de benzoilo	0,025	-	Estabilizador

El Componente de Pre-polímero A plastificado resultante presenta un % de NCO de ~12% en peso. El contenido de MDI libre del Componente de Pre-polímero A es de ~19% en peso.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 309 733 T3

El Componente de Polioliol A se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso	Peso equivalente	Funcionalidad
Polioliol con iniciación de amina (Voranol 391, Dow Chemical)	80	143,5	4
Poliéter polioliol 1 (PG 76-600, Arch Chemicals)	5,00	93,5	3
Poliéter polioliol 2 (PG 76-120, Arch Chemicals)	67.750	467,5	3
Poliéter con terminación de amina primaria (Jeffamine® T403 de Huntsman Chemicals)	2,5	156	3
Mezcla ¹ de carbamato/etilenglicol (Specflex NR 566, de Dow Chemical)	1,5	--	--
Catalizador de organoestaño (UL-1 de Air Products and Chemicals)	0,25	---	--
Tensioactivo de organosilicona 1 (Tegostab B-8404, Goldschmidt)	1	--	--

¹ Contiene aproximadamente 45% de etilenglicol en peso.

La espuma se prepara mezclando el Componente de Pre-polímero A y el Componente de Polioliol B a una relación en volumen 1:1 en la cabeza de mezcla de una máquina de formación de espuma Gusmer H7 en una presión de suministro de 500-1200 psi (3447-8274 kPa), suministrando la mezcla en el interior de una taza de 1 cuarto, y permitiendo que tenga lugar el curado a temperatura ambiente. Ambos componentes se pre-calientan a 160°F (71°C) para reducir la viscosidad y obtener una mezcla mejor. El tiempo de formación de crema para esta formulación es menor que un segundo. Se obtiene una espuma estable que presenta una estructura celular excelente y una densidad de alrededor de 12 libras por pie cúbico (192 kg/m³).

Ejemplo 2

Se prepara el Componente de Pre-polímero B haciendo reaccionar 44.377 partes de MDI polimérico Papi® 20 (29,5% de NCO, 3,2-funcional), de Dow Chemical con 10.706 partes de un diol de poli(óxido de propileno) de peso equivalente 216 (polioliol Voranol® 220-260 de Dow Chemical), 2.567 partes de n-butanol, 42 partes de un plastificante no reactivo (Platinol 711P de BASF) y 0,35 partes de un tensioactivo de organosilicona (DC 198 de Air Products).

El Componente de Pre-polímero A plastificado resultante presenta un % de NCO de 9,7% en peso, un peso equivalente de 429, un M_n de 1000 (exclusivo del plastificante) y una funcionalidad media de 2,52 grupos isocianato/molécula (exclusivo del plastificante). El contenido de MDI libre en el Componente de Pre-polímero A es < 5%.

ES 2 309 733 T3

El Componente de polioliol B se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso	Peso equivalente	Funcionalidad
Mezcla ¹ de carbamato/etilenglicol (Specflex NR 566, de Dow Chemical)	11,8	43,9	2
Poliol con iniciación de amina (Poliol Voranol® 800 de Dow Chemical)	26	70	4
Poliol de poli(óxido de propileno) (Poliol Voranol® 391 de Dow Chemical)	49,45	143,5	4
Poliéter con terminación de amina primaria (Jeffamine® T403 de Huntsman Chemicals)	1,5	--	3
Agente de curado de amina (D.E.H 39, de Dow Chemical)	2,75	64,5	3
Catalizador de amina terciaria (SPI 847, de Specialty Products International)	2.5		--
Tensioactivo de silicona (Tegostab® 8450, de Th. Goldschmidt)	5		--
Agua	1	9	2

Se prepara la Espuma del Ejemplo 2 mezclando el Componente de Pre-polímero B y el Componente de Polioliol B de la forma general descrita en el Ejemplo 1, exceptuando que la relación en peso es de 4:1. La espuma resultante presenta un tiempo de formación de crema menor que 2 segundos y un tiempo de consistencia no pegajosa menor que 15 segundos. Su densidad de libre propagación es de 12-14 libras/pie cúbico (192-224 kg/m³). Se mide el módulo de compresión de una sección desnuda de 2" X 2" X 1" (5 X 5 X 2,5 cm.) de la espuma resultante de acuerdo con ASTM tras pre-acondicionamiento de la espuma a 50°C durante una hora. El módulo de compresión es de ~9000 psi (~62.000 kPa).

ES 2 309 733 T3

Ejemplo 3

Se prepara el Componente de Polioliol C mezclando los siguientes componentes:

Ingrediente	Partes en peso	Peso equivalente	Funcionalida d
Mecla ¹ de Carbamato/etilenglicol (Specflex NR. 566, de Dow Chemical)	8	43,9	2
Poliol con iniciación de amina (Poliol Voranol® 800 de Dow Chemical)	27	70	4
Poliol de poli(óxido de propileno) (Poliol Voranol® 391 de Dow Chemical)	58,6	143,5	4
Poliéter con terminación de amina primaria (Jeffamine® T403 de Huntsman Chemicals)	1,5		3
Agente de curado de amina (D.E.H 39, de Dow Chemical)	3,5	64,5	3
Catalizador de amina (catalizador Dabco WT de Air Products)	1,25	—	—
Modificador de olor (10125WS de Odor Control Co.)	0,15	—	--

Se prepara la Espuma del Ejemplo 3 mezclando el Componente de Pre-polímero B y el Componente de Polioliol D de la forma general descrita en el Ejemplo 2. La espuma resultante presenta un tiempo de formación de crema menor que 2 segundos y un tiempo de consistencia no pegajosa menor que 20 segundos. Su densidad de libre propagación es de 22-24 libras/pie cúbico (352-384 kg/m³). El módulo de compresión medido como en el Ejemplo 2 es de 28.000 psi (193.000 kPa).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 309 733 T3

Ejemplo 4

La composición de poliisocianato se prepara mezclando 65 partes en peso de un MDI polimérico 3,2-funcional, de peso equivalente 141 (Papi[®], de Dow Chemical) con 35 partes de un aceite de hidrocarburo. La Espuma del Ejemplo 4 se prepara haciéndola reaccionar con el Componente de Polioliol C, de la misma forma general que se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que la relación en volumen es 2:1 y el índice de isocianato es 1,34. El tiempo de formación de crema es menor que un segundo y el tiempo de consistencia no pegajosa es menor que 20 segundos. La Composición de Polioliol D se prepara mezclando los siguientes componentes:

Ingrediente	Partes en peso	Peso equivalente	Funcionalidad
Mezcla ¹ Carbamato/etilenglicol (Specflex NR 566, de Dow Chemical)	8,2	43,9	2
Poliéter de polioliol (Polioliol Voranol [®] 280 de Dow Chemical)	23,36	200	7
Poliéter de polioliol (Polioliol Voranol [®] 391 de Dow Chemical)	51,4	143,5	4
Poliéter con terminación de amina primaria (Jeffamine [®] T403 de Huntsman Chemicals)	8,6	156	3
Catalizador de amina terciaria (SPI 847, de Specialty Products International)	1,6	--	--
Catalizador de amina reactiva (Debco NE-200, de Air Products)	31,4	210	1
Tensioactivo de silicona (Tegostab [®] 8404, de Th. Goldschmidt)	2,3	--	--

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un espuma rígida de poliuretano unida a una parte de un automóvil que presenta una
 5 cavidad abierta, que comprende mezclar un componente de poliisocianato con un componente de polioliol en presencia
 de al menos un catalizador para la reacción de un polioliol con un poliisocianato y un agente de soplado, suministrando
 la mezcla resultante sobre la parte del automóvil y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para provocar el
 curado de la misma dando lugar a la formación de una espuma que presenta una densidad aparente de 3 a 40 libras
 10 por pie cúbico (48-640 kg/m³) que se adhiere al substrato, y montar la parte del automóvil en un vehículo o en una
 configuración de vehículo cuando se aplica la formulación y se produce la formación de espuma;

en el que

(a) el componente de poliisocianato contiene al menos un compuesto que presenta una pluralidad de grupos iso-
 15 cianato libres,

(b) el componente de polioliol contiene materiales reactivos de isocianato que presentan una funcionalidad media de
 al menos 2,3 e incluye al menos un polioliol y,

(c) la relación en volumen del componente de poliisocianato con respecto a componente de polioliol no es mayor que
 20 5:1 y no es menor que 1:5,

(d) la relación de grupos isocianato en el componente de poliisocianato con respecto al número de grupos reactivos
 25 de isocianato en el componente de polioliol es de 0,7:1 a 1,5:1;

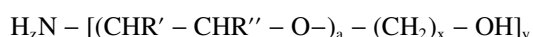
(e) el agente de soplado es un carbamato de una alcanolamina; y

(f) el tiempo de formación de crema de la mezcla es menor que 2 segundos.

2. El método de la reivindicación 1 en el que el carbamato se encuentra en un medio no acuoso.

3. El método de la reivindicación 2, en el que el carbamato es un producto de reacción de dióxido de carbono
 y N-metil-2-aminoetanol, N-etil-2-aminoetanol, 2-(2-N-metil-aminoetil)-1,2-etanodiol, N,N'-bis-(β-hidroxi-
 35 etil)-etilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)propil)etilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)etil)-1,2-propilendiamina, N,N'-bis-(β-hi-
 droxi)propil)-1,3-propanodiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi)etil)-1-metil-2,4-diaminociclohexano, N,N'-bis-(β-hidroxi)etil)-
 1-metil-2,6-diaminociclohexano, N,N'-bis-(β-hidroxi)propil-p-xililendiamina, N-(β-hidroxi)etil-N-(β-hidroxi)propil)eti-
 lendiamina ó tris-(β-hidroxi)etil)-1,6,11 triaminoundecano.

4. El método de la reivindicación 2 en el que el carbamato es el producto de reacción de dióxido de carbono y una
 40 alcanolamina que presenta la estructura



45 en la que y es al menos 1, z + y es igual a 3, R' y R'' son de manera independiente hidrógeno, etilo o metilo, x es un
 número de 1 a 4, y a es 1 ó 2, con la condición de que a multiplicado por y no es mayor que 2.

5. El método de la reivindicación 4, en el que la alcanolamina es 2-(2-aminoetoxi)etanol ó 2-(2-(2-aminoetoxi)
 50 etoxi)etanol.

6. El método de la reivindicación 1, en el que el componente de poliisocianato es un componente de pre-polímero
 con terminación isocianato que es un producto de reacción de un poliisocianato orgánico y al menos un polioliol.

7. El método de la reivindicación 1, en el que el componente de poliisocianato es un pre-polímero con terminación
 55 isocianato que es un producto de reacción de un poliisocianato orgánico, al menos un polioliol y un metacrilato o acrilato
 con grupo funcional hidroxilo.

8. El método de la reivindicación 6, en el que el componente de poliisocianato incluye al menos un plastificante.

9. El método de la reivindicación 1, en el que al menos un polioliol del componente de polioliol contiene un grupo de
 60 amina terciaria.

10. El método de la reivindicación 1, en el que el componente de polioliol contiene al menos un poliéter con termi-
 nación amina.

65 11. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de soplado se mezcla con el componente de polioliol antes
 de que se mezclen el componente de polioliol y el componente de poliisocianato.

ES 2 309 733 T3

12. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador se mezcla con el componente de polioliol antes de que se mezclen el componente de polioliol y el componente de poliisocianato.

5

13. El método de la reivindicación 1, en el que el tiempo de formación de crema es menor que 1 segundo.

14. El método de la reivindicación 1, en el que la parte de automóvil es un soporte, segmento oscilante, cabezal, tobera, capota, impelente, junta, raíl de marco de ventana, sub ensamblaje de vehículo, parte hidro-conformada, vigueta transversal o bastidor de motor.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65