

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 387**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2007 E 07862922 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2106416**

54 Título: **Espumas de célula cerrada incluyendo elastómeros de uretano**

30 Prioridad:

29.12.2006 US 877880 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2013

73 Titular/es:

**RUBBERLITE INCORPORATED (100.0%)
2501 GUYAN AVENUE
HUNTINGTON, WV 25703, US**

72 Inventor/es:

SPEAS, RICK

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 398 387 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 de célula cerrada incluyendo elastómeros de uretano

5 Campo de la invención

[0001] La invención está generalmente en el ámbito de las espumas de células cerradas, y, más particularmente, en el ámbito de las espumas de células cerradas hechas de elastómeros de uretano.

10 Antecedentes de la invención

[0002] Esta espuma de célula cerrada es un tipo de espuma que tiene células que no están interconectadas. La espuma de célula cerrada se usa comúnmente como una espuma de amortiguación de vibración, absorción de impacto, aislamiento de relleno, flotante y es típicamente una espuma estanca. Las espumas de neopreno son un ejemplo de una espuma de célula cerrada y son unas de las pocas espumas de células elastoméricas cerradas. Las espumas de neopreno se usan típicamente en trajes de buceo, juntas de estanqueidad de goma y lavadoras, tuberías, guantes, cinturones, troquelados, extrusiones, hojas y cojinetes, dónde las propiedades elastoméricas son importantes.

[0003] Las espumas de neopreno incluyen neopreno, clorina, plastificantes, azufre y/o peróxidos, ya que estas sustancias se usan comúnmente en la composición y fabricación del neopreno. Aunque hay desventajas en el uso de espumas de neopreno, debido a la presencia de uno o más de sus componentes, ha sido difícil proporcionar sustitutos para estas espumas.

[0004] La CA 2036125 A1 divulga un proceso para la producción de molduras de poliuretano de célula tipo hoja, con un espesor de 25 mm que pueden tener, en uno o varios lados, una superficie homogénea, esencialmente compacta.

[0005] La US 5252617 A divulga preparaciones de polvo de poliuretano expansibles que contienen agentes de soplado y su uso en la producción de molduras de poliuretano expandido.

[0006] Las espumas de poliuretano puede hacerse como espumas de células cerradas, pero tienden a no ser elastoméricas. Sería ventajoso producir espumas de células cerradas de uretano elastoméricas que no se obtengan a partir de las sustancias nocivas usadas para preparar las espumas de neopreno. La presente invención proporciona tal espuma, al igual que métodos para producir la espuma y artículos de producción incluyendo la espuma.

Resumen de la invención

[0007] La presente invención se refiere a un proceso para preparar unos elastómeros de poliuretano químicamente soplados dando como resultado espumas de células cerradas altamente flexibles. Las espumas de poliuretano de células cerradas se pueden formular para mostrar características físicas similares a las de las espumas de neopreno. No obstante, éstas están idealmente libres o sustancialmente libres (es decir, menos de aproximadamente 0,5% en peso de la composición) de neopreno, clorina, plastificantes, azufre y peróxido, típicamente usados en la composición y fabricación del neopreno. Además, el proceso de fabricación no requiere el uso de los costosos (y peligrosos) Banburys y los extrusores y molinos de rodillo.

[0008] Las espumas se preparan mezclando un diisocianato o prepolímero de poliisocianato, un polioliol, tal como un polioliol de poliéter o polioliol de poliéster, un catalizador de amina, un agente esponjante químico y opcionalmente un diol C₂₋₁₀, y permitiendo que los compuestos polimericen para formar un material polimérico.

[0009] El material se calienta, por ejemplo introduciendo el material a través de un horno de calor sobre una banda de movimiento. El material se calienta inicialmente a una temperatura de o por encima de la temperatura de reblandecimiento (o temperatura de transición vítrea) del polímero, pero por debajo de la temperatura en la que el agente de soplado se activa. Este paso ablanda el polímero. Luego, cuando el polímero se ha ablandado, la temperatura se eleva (por ejemplo, pasando el polímero ablandado por un horno de temperatura más alta) a una temperatura en la que el agente de soplado se activa. Así, el agente de soplado se activa mientras el polímero está en un estado ablandado. Como resultado, la espuma de polímero soplada incluye células cerradas, pero tiene menos rigidez que las espumas de poliuretano de célula convencional cerrada.

[0010] La espuma se puede usar en varias aplicaciones, por ejemplo, en trajes de buceo, materiales ortopédicos de sujeción, materiales de eyección de molde, juntas (incluyendo aquellas para aplicaciones refrigeradoras), y como una base amortiguadora para reflectores de carretera. La espuma de poliuretano de célula cerrada se puede biselar en rollos finos (típicamente 2-3mm grueso) y laminar para tejidos (lycra, spandex, náilon y poliésteres de poco peso y similares). El laminado resultante se puede cortar, coser y terminar después en una forma final. La elección de reactivos y/o condiciones de reacción puede fácilmente modificarse para generar espumas de células cerradas

adecuadas para una variedad de diferentes aplicaciones e industrias, incluyendo automoción, calzado, impresión, medicina, ropa y otras aplicaciones.

5 [0011] La espuma se puede obtener a partir de una variedad de materiales adecuados, incluyendo varios polioles de poliéter y poliéster, copolímeros y resinas, MDI en bruto y MDI en forma de un prepolímero y elastómeros a base de TDI. Una variedad de agentes de soplado se puede usar, incluyendo azodicarbonamida y microesferas expansibles.

10 [0012] Además de los constituyentes polimerizables, varios catalizadores, activadores, dispersantes, tintes, pigmentos, retardadores de fuego, antimicrobiales, estabilizadores de UV y de desvanecimiento de gas, aditivos anti-estáticos, extensores de cadena, reticuladores y similares se pueden adicionar.

Descripción detallada

15 [0013] La presente invención será mejor entendida con referencia a la siguiente descripción detallada. Los distintos componentes usados para producir la espuma, los pasos que implica la producción de la espuma, las propiedades de la espuma resultante y los artículos de producción que incluye la espuma, se describen en detalle a continuación.

I. Componentes de uretano

20 A. Composición de poliuretano

25 [0014] Tal y como se menciona, las espumas descritas aquí son a base de poliuretano. Los poliuretanos son el producto de reacción de al menos un prepolímero de poliuretano y un agente de polimerización, del cual el prepolímero de poliuretano es un producto formado por una reacción entre al menos un polioliol y al menos un diisocianato o poliisocianato.

30 [0015] Como se utiliza en este caso, un polioliol es una sustancia que contiene al menos dos grupos de hidróxilo (-OH) fijados a una única molécula, y un poliisocianato es una sustancia con dos o más radicales o grupos reactivos (-NCO) fijados a la molécula principal.

35 [0016] Las composiciones a base de poliuretano descritas aquí son preferiblemente poliuretanos saturados alifáticos o aromáticos, y, así, en una forma de realización, la composición es el producto de una reacción entre al menos un prepolímero de poliuretano saturado, formado por al menos un diisocianato saturado y al menos un polioliol saturado y al menos un agente de polimerización saturada.

40 [0017] Típicamente, un polioliol de poliéster y/o poliéter está presente en una concentración de 100 phr, y un agente de soplado está presente en una concentración de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 phr, más típicamente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9 phr. Un activador está típicamente presente en una concentración de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,45 phr. Un prepolímero de MDI o TDI está típicamente presente en una concentración de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 60 phr. Un suplemento de cadena, tal como un diol o triol C₂₋₁₀, está típicamente presente en una concentración de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7,5 phr. Un catalizador, tal como un catalizador de amina, hidróxilo o tiol, está típicamente presente en una concentración de entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,20 phr, más típicamente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 0,12 phr. Un tinte está opcionalmente presente en una concentración de entre aproximadamente 0,8 y 1,2 phr, aunque las cantidades pueden variar dependiendo del color deseado.

Componente de isocianato

50 [0018] Ejemplos de diisocianatos que se pueden usar con la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa, mezclas isoméricas y sustituidas incluyendo diisocianato de 2,2', 2,4', y 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de tolueno (TDI).

55 [0019] Los isocianatos saturados para su uso con el prepolímero de poliuretano incluyen, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y derivados de los mismos, y combinaciones de estos compuestos con dos o más grupos de isocianato(NCO) por molécula. Los isocianatos pueden ser orgánicos, orgánicos modificados y prepolímeros terminados en poliisocianato orgánicos y sus mezclas derivadas. El componente reactable con isocianato puede también incluir cualquier monómero, dímero, trímero funcional con isocianato o aducto multimérico de los mismos, prepolímero, cuasi-prepolímero o mezclas derivadas. Los compuestos funcionales con isocianato pueden incluir monoisocianatos o poliisocianatos que incluyen cualquier funcionalidad de isocianato de dos o más. Los componentes con isocianatos adecuados incluyen diisocianatos con la estructura genérica: O=C=N-R-N=C=O, donde R es preferiblemente una fracción de hidrocarburo ramificado o lineal o cíclico que contiene de aproximadamente 1 a 20 átomos de carbono. El diisocianato puede también contener uno o más grupos cíclicos. Cuando múltiples grupos cíclicos están presentes, los hidrocarburos ramificados y/o lineales que contienen de aproximadamente 1 a 10 átomos de carbono pueden estar presentes como espaciadores entre los grupos cíclicos. En algunos casos, el grupo(s) cíclico se puede sustituir en las posiciones 2-, 3-, y/o 4-, respectivamente. Los grupos

sustituidos pueden incluir, pero de forma no limitativa, halógenos, grupos de hidrocarburos primarios, secundarios o terciarios, o una mezcla de los mismos.

[0020] Ejemplos de diisocianatos saturados que se pueden usar en el prepolímero de poliuretano incluyen, pero de forma no limitativa, etileno diisocianato; propileno-1,2-diisocianato; tetrametileno diisocianato; tetrametileno-1,4-diisocianato; 1,6-hexametilenediisocianato (HDI); octametileno diisocianato; decametileno diisocianato; 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato; 2,4,4-trimetilhexametileno diisocianato; dodecano-1,12-diisocianato; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,2-diisocianato; ciclohexano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,4-diisocianato; metilciclohexileno diisocianato (HTDI); 2,4-metilciclohexano diisocianato; 2,6-metilciclohexano diisocianato; 4,4'-díciclohexil diisocianato; 2,4'-díciclohexil diisocianato; 1,3,5-ciclohexano triisocianato; isocianatometilciclohexano isocianato; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; isocianatoetilciclohexano isocianato; bis(isocianatometil)-ciclohexano diisocianato; 4,4'-bis(isocianatometil) díciclohexano; 2,4'-bis(isocianatometil)díciclohexano; isoforonadiisocianato (IPDI); triisocianato de HDI; triisocianato de diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexano (TMDI); diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano (H₁₂ MDI); 2,4-hexahidrotolueno diisocianato; 2,6-hexahidrotolueno diisocianato; isocianato alifático aromático, tal como 1,2-, 1,3-, y 1,4-xileno diisocianato; meta-tetrametilxileno diisocianato (m-TMXDI); para-tetrametilxileno diisocianato (p-TMXDI); isocianurato trimerizado de cualquier poliisocianato, tal como isocianurato de tolueno diisocianato, trímero de difenilmetano diisocianato, trímero de tetrametilxileno diisocianato, isocianurato de hexametileno diisocianato, isocianurato de isoforona diisocianato y mezclas de los mismos; urediona dimerizada de cualquier poliisocianato, tal como uretdiona de tolueno diisocianato, uretdiona de hexametileno diisocianato, y sus mezclas derivadas, poliisocianato modificado derivado de los anteriores isocianatos y poliisocianatos; y sus mezclas derivadas. En una forma de realización, los diisocianatos saturados incluyen isoforonadiisocianato (IPDI), 4,4'-díciclohexilmetano diisocianato (H₁₂ MDI), 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) o una combinación de los mismos.

[0021] El número de grupos NCO no reaccionados en el prepolímero de poliuretano se pueden variar para controlar factores tales como la velocidad de la reacción, la dureza resultante de la composición y similares. Por ejemplo, el número de grupos NCO no reaccionados en el prepolímero de poliuretano de isocianato y poliol puede ser inferior a aproximadamente 14 por ciento. En una forma de realización, el prepolímero de poliuretano tiene de aproximadamente 5 por ciento a aproximadamente 11 por ciento de grupos NCO no reaccionados, e incluso más preferiblemente tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 9,5 por ciento de grupos NCO no reaccionados. En una forma de realización, el porcentaje de grupos NCO no reaccionados es aproximadamente del 3 por ciento a aproximadamente 9 por ciento. Alternativamente, el porcentaje de grupos NCO no reaccionados en el polímero de poliuretano puede ser aproximadamente de 7,5 por ciento o menos, y más preferiblemente, aproximadamente de 7 por ciento o menos. En otra forma de realización, el contenido NCO no reaccionado es de aproximadamente 2,5 por ciento a aproximadamente 7,5 por ciento, y más preferiblemente de aproximadamente 4 por ciento a aproximadamente 6,5 por ciento.

[0022] Los diisocianatos insaturados, es decir, compuestos aromáticos, pueden también usarse con la presente invención, aunque el uso de compuestos insaturados en el prepolímero es preferiblemente acoplado con el uso de un estabilizador de la luz o pigmento como se explica más adelante. Ejemplos de diisocianatos insaturados incluyen, pero de forma no limitativa, mezclas isoméricas y sustituidas incluyendo 2,2', 2,4', y 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato (TODI), tolueno diisocianato (TDI), MDI polimérico, 4,4'-difenilmetano diisocianato líquido modificado por carbodimida, para-fenileno diisocianato (PPDI), meta-fenileno diisocianato (MPDI), trifenilmetano-4,4'-, y trifenilmetano-4,4"-triisocianato, naftileno-1,5,-diisocianato, 2,4'-, 4,4'-, y 2,2-bifenil diisocianato, polifenil polimetileno poliisocianato (PMDI), y sus mezclas derivadas.

Componente de poliol

[0023] Cualquier poliol saturado disponible para un técnico en la materia es conveniente para el uso en el prepolímero de poliuretano. Polioles ejemplares incluyen, pero de forma no limitativa, polioles de poliéter, polioles de policaprolactona, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de hidrocarburo y sus mezclas derivadas. Los polioles de poliéster tienden a proporcionar a la espuma polimérica más alta resistencia a la tensión, los desgarrones y el alargamiento, mejorada para aceites, solventes y oxidación. Los polioles de poliéter tienden a proporcionar a la espuma polimérica un coste inferior, resistencia mejorada a los ácidos, bases e hidrólisis.

[0024] Los polioles de poliéter adecuados saturados para su uso en la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa, politetrametileno éter glicol (PTMEG); copolímero de politetrametileno éter glicol y 2-metil-1,4-butano diol (PTG-L); poli(oxietileno)glicol; poli(oxipropileno)glicol; poli(etileno óxido cubierto de oxipropileno)glicol; y sus mezclas derivadas.

[0025] Los polioles de policaprolactona saturada incluyen, pero se limitan a, policaprolactona iniciada de dietileno glicol; policaprolactona iniciada de propileno glicol; policaprolactona iniciada de 1,4-butanodiol; policaprolactona iniciada de propano de trimetilol; policaprolactona iniciada de neopentil glicol; policaprolactona iniciada de 1,6-hexanodiol; policaprolactona iniciada de politetrametileno éter glicol (PTMEG); policaprolactona iniciada de etilenglicol; policaprolactona iniciada de dipropileno glicol; y sus mezclas derivadas.

[0026] Polioles de poliéster saturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, polietileno adipato glicol; polietileno propileno adipato glicol; polibutileno adipato glicol; polietileno butileno adipato glicol; polihexametileno adipato glicol; polihexametileno butileno adipato glicol; y sus mezclas derivadas. Un ejemplo de un poliol de policarbonato que se puede utilizar con la presente invención incluye, pero no se limita a, poli(hexametileno carbonato) glicol.

[0027] Polioles de hidrocarburo incluyen, pero no se limitan a, caucho de isopreno líquido (LIR) hidroxiterminado, poliol de polibutadieno hidroxiterminado, polioles de hidrocarburo saturados hidroxiterminados y sus mezclas derivadas. Otros polioles alifáticos que se pueden utilizar para formar los prepolímeros incluyen, pero no se limitan a, glicerol; aceite castóreo y sus derivados; polioles de Kraton; polioles acrílicos; polioles funcionalizados de ácido basados en un grupo de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico; alcoholes de dímero convertidos del ácido graso dimerizado saturado; y sus mezclas derivadas.

[0028] Una vez formados, los prepolímeros de poliuretano pueden contener de aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 20 por ciento en peso del prepolímero de monómero de isocianato libre. Así, en una forma de realización, el prepolímero de poliuretano puede ser despojado del monómero de isocianato libre. Por ejemplo, después de la eliminación, el prepolímero puede contener aproximadamente 1 por ciento o menos de monómero de isocianato libre. En otra forma de realización, el prepolímero contiene aproximadamente 0,5 por ciento en peso o menos de monómero de isocianato libre.

[0029] El prepolímero de poliuretano se puede formar con un único agente de polimerización o una unión o mezcla de agentes de polimerización. El agente de polimerización se modifica preferiblemente con un agente de depresión del punto de congelación como se ha mencionado anteriormente.

Agentes de polimerización

[0030] Los agentes de polimerización saturada para el uso con la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa, agentes de polimerización hidroxiterminados, agentes de polimerización amina-terminados y sus mezclas derivadas. Dependiendo del tipo de agente de polimerización usado, la composición de poliuretano puede ser termoplástica o termoestable en la naturaleza. Por ejemplo, los prepolímeros de poliuretano polimerizados con un diol o diamina secundaria con 1:1 estequiometría son termoplásticos en la naturaleza. Los poliuretanos termoestables, por otro lado, se producen generalmente a partir de un prepolímero polimerizado con una diamina primaria o glicol polifuncional.

[0031] Además, el tipo de agente de polimerización usado determina si la composición de poliuretano es poliuretano-uretano o poliuretano-urea. Por ejemplo, un prepolímero de poliuretano polimerizado con un agente de polimerización hidroxiterminado es poliuretano-uretano porque cualquier grupo de isocianato en exceso reaccionará con los grupos de hidróxido del agente de polimerización para crear más enlaces de uretano. En cambio, si un agente de polimerización amina-terminado se usa con el prepolímero de poliuretano, los grupos de isocianato en exceso reaccionarán con los grupos de amina del agente de polimerización amina-terminado para crear enlaces de urea.

[0032] Los agentes de polimerización hidroxiterminados saturados adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, etilenoglicol; dictilenoglicol; polietilenoglicol; propilenoglicol; 2-metil-1,3-propanodiol; 2-metil-1,4-butanodiol; dipropileno glicol; polipropilenglicol; 1,2-butanodiol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 2,3-butanodiol; 2,3-dimetil-2,3-butanodiol; trimetilolpropano; triisopropanolamina; dictilenoglicol di-(aminopropil)éter; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; glicerol; 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)ciclohexano; 1,4-ciclohexildimetilol; 1,3-bis-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]ciclohexano; 1,3-bis-[2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]etoxi]ciclohexano; politetrametileno éter glicol con peso molecular que varía de aproximadamente 250 a aproximadamente 3900 y sus mezclas derivadas. En una forma de realización, el agente de polimerización hidroxiterminado tiene un peso molecular de al menos 50. En otra forma de realización, el peso molecular del agente de polimerización hidroxiterminado es aproximadamente de 2000 o menos. En otra forma de realización, el agente de polimerización hidroxiterminado tiene un peso molecular de aproximadamente 250 a aproximadamente 3900. Se debe entender que peso molecular, como se utiliza en este caso, es el peso molecular del promedio en peso absoluto y sería entendido como tal por un técnico en la materia.

[0033] Los agentes de polimerización amina-terminados saturados adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, etilenodiamina; hexametilendiamina; 1-metil-2,6-ciclohexil diamina; tetrahidroxipropileno etilenodiamina; 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina; 4,4'-bis-(sec-butilamino)-díciclohexilmetano; 1,4-bis-(sec-butilamino)-ciclohexano; 1,2-bis-(sec-butilamino)-ciclohexano; derivados de 4,4'-bis-(sec-butilamino)-díciclohexilmetano; 4,4'-díciclohexilmetano diamina; 1,4-ciclohexano-bis-(metilamina); 1,3-ciclohexano-bis-(metilamina); dietilenoglicol di-(aminopropil)éter; N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil)-etileno diamina; 2-metilpentametileno-diamina; diaminociclohexano; dietileno triamina; trietileno tetramina; tetraetileno pentamina; propileno diamina; dipropileno triamina; 1,3-diaminopropano; dimetilamino propilamina; dietilamino propilamina; imido-bis-propilamina; monoetariolamina, dietanolamina; trietanolamina; monoisopropanolamina, diisopropanolamina; triisopropanolamina; isoforonediamina; y sus mezclas derivadas. En una forma de realización, el agente de polimerización de amina tiene un peso molecular de aproximadamente 64 o superior. En otra forma de realización, el peso molecular del agente de polimerización de amina es aproximadamente 2000 o menor.

Agentes de soplado

5 [0034] La formación se puede formar por la adición de al menos un agente de soplado o espumante químico o físico a la mezcla reactiva. El uso de un polímero espumado permite el ajuste de la densidad o distribución de masa de la espuma.

10 [0035] Los agentes espumantes o de soplado útiles incluyen, pero de forma no limitativa, agentes de soplado orgánico, tales como azobisformamida; azobisisobutironitrilo; diazoaminobenceno; N,N-dimetil-N,N-dinitroso tereftalamida; N,N-dinitrosopentametileno-tetramina; bencenosulfonil-hidrazida; benzeno-1,3-disulfonil hidrazida; difenilsulfon-3-3, disulfonil hidrazida; 4,4'-oxibis benceno sulfonil hidrazida; p-tolueno sulfonil semicarbizida; azodicarboxilato de bario; nitrilo de butilamina; nitroureas; trihidrazino triazina; fenil-metil-urantano; p-sulfonhidrazida; peróxidos; y agentes de soplado inorgánicos tales como bicarbonato de amonio y bicarbonato sódico. Un gas, tal como aire, nitrógeno, dióxido de carbono, etc., puede también ser forzado o inyectado en la composición durante la mezcla o el proceso de polimerización.

15 [0036] Adicionalmente, las espumas se pueden formar por huecos de mezcla o microesferas expansibles con la composición, bien durante bien antes del proceso de moldeo. Las microesferas poliméricas, cerámicas, metálicas y vítreas son útiles en la invención y pueden ser sólidas o huecas y rellenas o sin rellenas. En particular, las microesferas de hasta aproximadamente 1000 micrómetros de diámetro son útiles.

Estabilizadores de UV, de eliminación de gas y de la luz

25 [0037] Las espumas descritas aquí pueden incluir al menos un componente estabilizador de UV, de eliminación de gas y/o de la luz para prevenir el amarillamiento significativo de los componentes insaturados contenidos en éstas. El uso de un estabilizador de la luz es preferido, por ejemplo, para composiciones con una diferencia en la amarillez (*Y) de aproximadamente 15 o superior, pero también se puede adicionar a composiciones con una diferencia en la amarillez de aproximadamente 12 a aproximadamente 15. Como se utiliza en este caso, el estabilizador de la luz se puede entender como incluyente de estabilizadores de la luz de amina impedida, absorbentes de ultravioleta (UV) y antioxidantes.

30 [0038] Los estabilizadores de la luz adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, TINUVIN® 292, TINUVIN® 328, TINUVIN® 213, TINUVIN® 765, TINUVIN® 770 y TINUVIN® 622. Los productos de TINUVIN® están disponibles de Ciba-Geigy. En una forma de realización, el estabilizador de la luz es el absorbente de UV TINUVIN® 328, que es útil con compuestos aromáticos. En otra forma de realización, el estabilizador de la luz de amina impedida TINUVIN® 765 se usa con compuestos alifáticos o aromáticos. Además, TINUVIN® 292 puede también usarse con las composiciones alifáticas o aromáticas.

35 [0039] Como se ha mencionado anteriormente, tintes, al igual que blanqueadores ópticos y pigmentos fluorescentes pueden también incluirse en las espumas. Tales ingredientes adicionales se pueden adicionar en cualquier cantidad que logre su fin deseado.

40 [0040] Como se ha comentado, las composiciones preferiblemente incluyen sólo componentes saturados porque los componentes insaturados amarillean tras un periodo de tiempo. Aunque las composiciones saturadas son resistentes a la decoloración, no son inmunes al deterioro de sus propiedades mecánicas con respecto al desgaste. La adición de absorbentes de UV y estabilizadores de la luz para cualquiera de las composiciones anteriores puede ayudar a mantener la resistencia a la tracción, el alargamiento y la estabilidad de color. El uso de componentes estabilizantes de la luz también puede ayudar a prevenir las fracturas de la superficie de cobertura debido a la fotodegradación. Así, los absorbentes de UV y los estabilizadores de la luz adecuados, como se catalogan anteriormente, puede también incluirse en las composiciones descritas aquí.

Fragancias

45 [0041] Una fragancia o componente de enmascarado se puede añadir a las espumas descritas aquí. El componente de fragancia se adiciona preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 por ciento a aproximadamente 1,5 por ciento en peso de la composición.

50 [0042] Los componentes de fragancia adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, Long Lasting Fragrance Mask #59672, Long Lasting Fragrance Mask #46064, Long Lasting Fragrance Mask #55248, Non-Descript Fragrance Mask #97779, Fresh and Clean Fragrance Mask #88177, and Garden Fresh Fragrance Mask #87473, todos ellos fabricados por Flavor and Fragrance Specialties of Mahwah, N.J. Otros ejemplos no limitativos de componentes de fragancia que se pueden adicionar a las composiciones incluyen benzaldehído, benzoato de bencilo, propionato de bencilo, salicilato de bencilo, alcohol bencílico, aldehídos cinámicos, aceites naturales y esenciales derivados de fuentes botánicas y sus mezclas derivadas.

Dispersantes/tensioactivos

[0043] Estos aditivos se pueden añadir para mantener cualquier producto de relleno y pigmento mojado y bien disperso en la formulación, al igual que para proporcionar otros usos funcionales tales como absorber agua. Los ejemplos incluyen carboxilato, etoxilato y materiales a base de sulfonatos, por ejemplo, Tamol® L, Tamol® 731 A, Morcryn® (todos de Rohm and Haas). Dispersantes representativos incluyen un ácido poliacrílico o su sal (p. ej., poliacrilato de sodio) o derivados, tal como PD9000, un tensioactivo de poliéster aniónico (ICI Americas, Inc., Wilmington, DE) y Solsperse® 32000 (Avecia, Inc., Wilmington, DE).

Tintes y pigmentos

[0044] Estos aditivos proporcionan coloración a la espuma elastomérica. Estos incluyen pigmentos y tintes orgánicos e inorgánicos, ejemplos de los cuales incluyen azul de ftalocianina, óxido de hierro, negro de carbón, índigo y similares.

Retardadores de fuego

[0045] Hay muchos materiales retardantes del fuego que se pueden incorporar en la espuma polimérica. Por ejemplo, hay una variedad de carbonatos inorgánicos y óxidos, incluyendo carbonato cálcico, que forman dióxido de carbono o agua cuando se calientan, que pueden actuar como retardadores de fuego. Si se desea, se pueden adicionar materiales orgánicos retardantes del fuego, tales como aromas halogenados y similares.

Antimicrobiales

[0046] Propiedades antimicrobianas se puede incorporar a la espuma, por ejemplo, impregnando la espuma con agentes antimicrobianos, tales como antibióticos, compuestos de amonio cuaternario, iones de plata, o yodo, que se liberan gradualmente en la solución circundante en el tiempo y matan los microorganismos (Medlin, J. (1997) Environ. Health Persp. 105, 290 292 ; Nohr, R. S. & Macdonald, G. J. (1994) J. Biomater. Sci., Polymer Edn. 5, 607 619 Shearer, A. E. H., et al (2000) Biotechnol. Bioeng. 67, 141 146.). Un ejemplo representativo de un agente antimicrobiano adecuado es Ultrafresh® DM-50 (Thompson Research).

Extensores de cadena

[0047] Los agentes de extensión de cadena incluyen cualquier material que sea reactivo con un isocianato en el material de uretano primario, y polimerizarán en una disposición cabeza-cola con unidades de monómero. Cuando el grupo funcional es hidróxilo, el agente de extensión de cadena incluye, pero no se limita a, lactinas y ácidos carboxílicos de hidróxilo. Las lactonas preferidas son épsilon-caprolactona y lactona de butilo. Un ácido carboxílico preferido es ácido 12-hidroxidodecanoico. El agente extensible puede también ser un material funcional por oxirano, tal como óxidos de alqueno. Los materiales funcionales de oxirano preferidos incluyen, pero de forma no limitativa, óxido de etileno y óxido de propileno. Opcionalmente, el agente extensible es asimétrico.

[0048] Adicionalmente, un agente de extensión de cadena con al menos reactividad disfuncional con un isocianato tiene al menos dos grupos reactivos que reaccionan con grupos de isocianato, y que se pueden reaccionar con los otros materiales de reacción. Preferiblemente, hay 2 grupos reactivos por agente de extensión de cadena. Preferiblemente, los grupos reactivos son hidróxilo, amina, tiol, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, los grupos reactivos son hidróxilo. Opcionalmente, el material puede tener una cadena de alquilo pendiente. La cadena de alquilo pendiente es la parte de la molécula que está opuesta al grupo reactivo terminal y en una ubicación más allá de donde el grupo secundario reactivo se une a la molécula. También, el agente de extensión de cadena puede contener heteroátomos, tales como O, N y Si. Opcionalmente, el agente de extensión de cadena puede ser asimétrico.

[0049] Ejemplos de agentes de extensión de cadena adecuados, incluyen, pero de forma no limitativa, dioles C₂₋₁₀ tales como butanodiol, 2-etil-1,3 hexanodiol, 2-metil-2,4-pentano diol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-octanodiol, 1- hidroximetil ciclohexan-4-ol, 1-amino-hexan-6-ol, 2-etil-3-N-metil-1,3-hexanodiamina, isómeros de estos materiales y sus mezclas derivadas. Ejemplos del agente de extensión de cadena con al menos dos grupos funcionales que tienen la misma reactividad unos con respecto a los otros incluyen, pero de forma no limitativa, 1,6-hexano diol y 1,10-decano diol. Ejemplos de agentes de extensión de cadena asimétricos incluyen 2-metil-1,6-hexanodiol y 3-metil-1,10-decanodiol.

[0050] Como se utiliza en este caso, el diol C₂₋₁₀, tal como butanodiol, se usa como agente de polimerización cuando no hay ninguna resina / polioliol adicional, y cuando hay resina / polioliol además del que se encuentra en el prepolímero, el diol C₂₋₁₀ se denomina típicamente extensor de cadena.

[0051] En algunas formas de realización, un agente de extensión de cadena se requiere para proporcionar a la espuma las propiedades físicas deseables, y en otras formas de realización, el agente de extensión de cadena no es requerido. Esto es, simplemente mediante la eliminación del extensor de cadena, el proceso descrito aquí produce

espumas de células cerradas muy blandas (es decir, significativamente más blandas que otras espumas de células cerradas convencionales).

Agentes de reticulación

5 [0052] La presencia de polioles (es decir, moléculas que incluyen más de dos grupos de hidróxilo) y/o poliisocianatos (es decir, moléculas que incluyen más de dos grupos de isocianato) puede ayudar a reticular el material polimérico. La glicerina es un ejemplo de un reticulador adecuado. Otros ejemplos incluyen etileno glicol, propileno glicol, pentaeritritol y similares.

10 [0053] La reticulación se puede conseguir utilizando agentes químicos que produzcan radicales libres y utilizando monómeros multifuncionales. (Ver, por ejemplo, Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, LLC, Copyright 1999).

15 II. Proceso para preparar las espumas

[0054] El proceso para producir las espumas implica primero mezclar un agente de soplado químico, tal como azodicarbonamida, activadores y dispersantes, con resina de poliéster. Este material se mezcla luego, por ejemplo, en un mezclador mecánico de alto cizallamiento, con un diol o poliol, tal como butanodiol, un catalizador de amina y un prepolímero MDI.

20 [0055] Idealmente, el material de reacción se dispensa luego continuamente sobre un transportador en movimiento. La velocidad del transportador y la velocidad a la que los materiales se dispensan pueden ser cuidadosamente controladas y monitorizadas en todo el proceso para proporcionar resultados óptimos. Esto es, la velocidad del transportador y la velocidad a la que el material se dispensa determinan el espesor del elastómero. Los materiales más delgados requieren menos calor y/o tiempo de parada para precalentamiento y activación del agente de soplado. Los materiales más espesos requieren más calor y/o tiempo de parada. La variación del espesor, por ejemplo, mayor que aproximadamente el 25%, dentro de un área dada puede causar una variación significativa en las propiedades físicas finales.

25 [0056] Poco después de la dispensación del material la mezcla polimeriza y forma un elastómero de poliuretano relativamente blando. El material se calienta luego, por ejemplo, en un horno de expansión dividido en múltiples zonas conveyorizado. Idealmente, hay diferentes zonas de temperatura en el horno. Los ajustes de temperatura en las zonas iniciales se seleccionan para precalentar y ablandar el elastómero, y típicamente oscilan de aproximadamente 100 a aproximadamente 150°C, aunque estas gamas pueden variar dependiendo del tipo de elastómero y de agente de soplado. Idealmente, la sección transversal entera del elastómero se calienta a una temperatura incluso por debajo, y, más idealmente, justo por debajo de la temperatura de degradación /activación del agente de soplado químico, en una forma de realización, azodicarbonamida.

30 [0057] Más allá de este punto, la temperatura en varias zonas del horno es luego elevada entre aproximadamente 160 y aproximadamente 180°C para iniciar la degradación gradual del agente de soplado, si se usa un agente de soplado químico. Se genera gas como resultado de la degradación del agente de soplado (nitrógeno es el gas en el caso de azodicarbonamida) y es el mecanismo para la expansión del elastómero para formar una espuma. La espuma elastomérica formada de este modo sale luego del horno conveyorizado y continúa a través de una serie de transportadores de enfriamiento. Si se usa un agente de soplado físico, éste se puede también forzar o inyectar en la composición durante el proceso de mezcla o polimerización.

III. Artículos de producción utilizando las espumas

35 [0058] La espuma se puede usar en varias aplicaciones, por ejemplo, en trajes de esquí acuático, trajes de buceo y materiales ortopédicos de sujeción. La espuma de poliuretano de célula cerrada se puede biselar en rollos finos (típicamente 2-3 mm grueso) y laminar para tejidos (lycra, spandex, náilon y poliésteres de poco peso y similares). El laminado resultante se puede después cortar, coser y terminar en una forma final. La elección de reactivos y/o condiciones de reacción puede modificarse fácilmente para generar espumas de células cerradas adecuadas para una variedad de diferentes aplicaciones e industrias, incluyendo automoción, calzado, impresión, medicina, ropa y otras aplicaciones.

40 [0059] Una aplicación adicional es el uso de la espuma como un "muelle" para reflectores en calles pavimentadas. En esta aplicación, se prefiere una espuma más blanda, con una estructura de célula relativamente más grande que para otras aplicaciones. Por ejemplo, una blandura adecuada está en el orden de entre aproximadamente 3447,4 y 13789,5 Pa (aproximadamente 0,5 y 2,0 psi) CD. La densidad está típicamente entre aproximadamente 96,1 y aproximadamente 128,1 kg/m³ (aproximadamente 6 y aproximadamente 8 lbs/ft³) y el conjunto de compresión es típicamente <20%, preferiblemente <15%.

45 [0060] Otra aplicación adicional es en los materiales de eyección de molde. En esta aplicación, los materiales tienden a tener una densidad relativamente más alta. Las espumas tienden a ser firmes, con una

compresión/deflexión ("CD") de entre aproximadamente 55 158,0 y aproximadamente 103 421,4 Pa (aproximadamente 8 y aproximadamente 15 psi). También tienen una densidad relativamente alta, entre aproximadamente 160,2 y aproximadamente 320,4 kg/m³ (aproximadamente 10 y aproximadamente 20 lbs/ft³), y un conjunto de compresión relativamente baja (<10%, preferiblemente <5%).

[0061] Otra aplicación adicional es en las juntas de espuma, tal como las usadas en unidades de frigorífico. En esta aplicación, los materiales tienden a tener una dureza media, típicamente en el rango de entre aproximadamente 34 473,8 y aproximadamente 68 947,6 Pa (aproximadamente 5 y aproximadamente 10 psi) CD. También tienden a tener una densidad media, entre aproximadamente 128,1 y aproximadamente 192,2 kg/m³ (aproximadamente 8 y aproximadamente 12 lbs/ft³) y un conjunto de compresión relativamente baja (<15%).

[0062] Las aplicaciones deseadas para la espuma dependerán, en parte, de las propiedades de la espuma misma. Utilizando los procesos descritos aquí, uno puede producir una espuma con una densidad en el rango de entre aproximadamente 48,0-480,6 kg/m³ (aproximadamente 3-30 LB/ft³), en una forma de realización, entre aproximadamente 98,1 a aproximadamente 192,2 kg/m³ (de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 LB/ft³), y en otra forma de realización, entre aproximadamente 128,1 a aproximadamente 160,2 kg/m³ (aproximadamente 8 a aproximadamente 10 LB/ft³). La espuma puede tener una dureza de entre aproximadamente 3447,4 y aproximadamente 689 475,7 Pa (aproximadamente 0,5 y aproximadamente 100 psi), en una forma de realización, entre aproximadamente 6894,8 y aproximadamente 48 263,3 Pa (aproximadamente 1 y aproximadamente 7 psi), y en otra forma de realización, entre aproximadamente 20 684,3 y aproximadamente 34 473,8 Pa (aproximadamente 3 y aproximadamente 5 psi). El tamaño del poro de la espuma resultante puede estar dentro de aproximadamente 10 poros por 25,4 cm (poros por pulgada, ppp) o más, y en una forma de realización, está alrededor de 50 ppp o más, y en otra forma de realización, está alrededor de 70 ppp o más.

[0063] La presente invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplo no limitativos.

Ejemplo 1. Preparación de una espuma elastomérica adecuada para su uso en la preparación de trajes de esquí acuático y/o aparatos ortopédicos (productos blandos ortopédicos).

[0064] El propósito de este ejemplo fue preparar una espuma elastomérica con propiedades adecuadas para trajes de esquí acuático y/o aparatos ortopédicos. Hay diferentes características físicas deseadas para estos materiales. Una de las características es blandura (deflexión de compresión @ 25% (ASTM D1056) valores en el rango de aproximadamente 6894,8 a aproximadamente 48 263,3 Pa (aproximadamente 1 a aproximadamente 7 psi), preferiblemente en el rango de 20 684,3 a 34 473,8 Pa (3 a 5 psi). Otra es densidad de baja a media, es decir, una densidad en el rango de aproximadamente 96,1 a aproximadamente 192,2 kg/m³ (aproximadamente 6 a aproximadamente 12 LB/ft³), preferiblemente en el rango de aproximadamente 128,1 a aproximadamente 160,2 kg/m³ (aproximadamente 8 a aproximadamente 10 LB/ft³). Las propiedades deseadas adicionales incluyen un conjunto de compresión baja, es decir, menos de 15% (ASTM D1056), preferiblemente menos de 10%, alargamiento alto, es decir, superior a 250% (ASTM D412), preferiblemente superior a 350%. El material debería ser elástico, es decir, que se pueda extender reiteradamente un 150% o más de la longitud inicial y devolver rápidamente y con fuerza a la longitud original aproximada, y debería tener una estructura de célula fina, es decir, mayor de 50 ppp (poros por 25,4 cm (pulgada)), y preferiblemente mayor de 70 ppp. El material debería tener absorción de agua relativamente baja, es decir, menos del 6% (ASTM D1056), preferiblemente menos del 4%, y resiliencia alta, es decir, superior al 35% (ASTM D2632), preferiblemente superior al 40%.

[0065] La siguiente formulación se usó para preparar la espuma elastomérica:

Formulación:

[0066]

Resina de éster	Inolex 1931-50	100,000 phr
- Poliol de poliéster, polímero cruzado de ácido adipico/dietileno glicol/glicerina		
Agente de soplado	Ritchem AC1000	7,500 phr
- azodicarbonamida, diazenodicarboxamida		
Activador -	Ritchem Cellex A	0,375 phr
- urea tratada de superficie		
Prepolímero de MDI	Huntsman Suprasec 2543	50,400 phr
- 4,4' difenilmetano-diisocianato modificado		
Extensor de cadena	BASF 1.4 Butaneidol	6,250 phr
- 1,4-butileno glicol		
Catalizador	GE/OSI NIAX* A-537	0,10%
- catalizador de amina de acción retardada (Siliconas G)		
Tinte	Milliken Black 454SS o Black X-77	1,00%
- mezcla de colorante polimérico no iónico (Milliken Chemicals, Spartanburg, SC)		

ES 2 398 387 T3

[0067] El material se mezcló y pasó a través de un horno con una serie de zonas, cada zona con su propia temperatura y su propia longitud. El material se pasó a través de cada zona a una velocidad predefinida, para proporcionar un tiempo de parada predeterminado a la temperatura particular. Las zonas, temperaturas, longitud de las zonas, velocidad a la que pasó el material a través de las zonas y los tiempos de reposo, se proporcionan más abajo en la tabla 1.

5

Tabla 1: Ajustes de horno

Zona	Temp., °C	longitud, m	m/min	reposo, min.
1b	154,4 (310 °F)	9,14 (30 ft)	0,91 (3,00 Ft/min)	10,0
2a	154,4 (310 °F)	9,14 (30 ft)	0,91 (3,00 Ft/min)	10,0
2b	154,4 (310 °F)	4,57 (15 ft)	0,96 (3,15 Ft/min)	4,8
3	157,2 (315 °F)	4,57 (15 ft)	0,99 (3,25 Ft/min)	4,6
4	157,2 (315 °F)	4,57 (15 ft)	1,00 (3,30 Ft/min)	4,5
5	160 (320 °F)	4,57 (15 ft)	1,00 (3,30 Ft/min)	4,5
6	160 (320 °F)	4,57 (15 ft)	1,00 (3,30 Ft/min)	4,5
7	165,5 (330 °F)	4,57 (15 ft)	1,00 (3,30 Ft/min)	4,5
8	165,5 (330 °F)	4,57 (15 ft)	1,32 (4,35 Ft/min)	3,4
9	171,1 (340 °F)	4,57 (15 ft)	1,52 (5,00 Ft/min)	3,0
10	171,1 (340 °F)	4,57 (15 ft)	1,67 (5,50 Ft/min)	2,7
11	171,1 (340 °F)	4,57 (15 ft)	1,64 (5,40 Ft/min)	2,8
12	171,1 (340 °F)	4,57 (15 ft)	1,75 (5,75 Ft/min)	2,6

[0068] Un material de densidad relativamente más alta se generó desarrollando la formulación anterior a velocidades transportadoras más altas (es decir, con un tiempo de reposo reducido).

10

[0069] Para preparar un material relativamente blando, por ejemplo, con una blandura del orden de entre aproximadamente 3447,4 y 1379,5 Pa (aproximadamente 0,5 y 2,0 psi) CD, se usó la siguiente formulación:

15	Lexorez 1931-50	100phr
	- Poliglicol adipato disponible de Inolex Ritchem AC1000	5
	- El agente de soplado azodicarbonamida (Ritchem) BYK 185	1
	- Aditivo de dispersión y humidificación (BYK Chemie) Suprasec 2543	25,7
	Dabco 33LV	0,10
20	- Un catalizador de amina terciaria (33% trietilenodiamina en dipropileno glicol, vendido por Air Products)	
	Milliken Black 454SS o Black X-77	0,15
	- Milliken Chemicals, Inc., Spartanburg, SC	

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar una espuma de célula cerrada de elastómero de uretano, incluyendo:
- 5 a) mezcla de un diisocianato o un poliisocianato, un polioliol de poliéster y/o de poliéter, un catalizador de amina y un agente de soplado químico,
- b) polimerización de los componentes para formar un polímero,
- 10 c) calentamiento del polímero a una temperatura superior a la temperatura de reblandecimiento del polímero e inferior a la temperatura activante del agente de soplado químico para ablandar el polímero, y
- d) calentamiento del polímero ablandado a una temperatura suficiente para activar el agente de soplado, para formar una espuma polimérica.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, donde los componentes además comprenden un diol C₂₋₁₀.
3. Proceso según la reivindicación 2, donde el diol C₂₋₁₀ es butanodiol.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 1, donde el poliisocianato se selecciona de los prepolímeros de diisocianato de difenilmetano (MDI) y/o diisocianato de tolueno (TDI).
5. Proceso según la reivindicación 1, donde el agente de soplado es azodicarbonamida.
- 25 6. Proceso según la reivindicación 1, donde la densidad de la espuma está entre aproximadamente 0,048 g/cm³ (3 LB/ft³) y aproximadamente 0,48 g/cm³ (30 LB/ft³) o entre aproximadamente 0,096 g/cm³ (6 LB/ft³) y aproximadamente 0,192 g/cm³ (12 LB/ft³) o entre aproximadamente 0,128 g/cm³ (8 LB/ft³) y aproximadamente 0,16 g/cm³ (10 LB/ft³).
- 30 7. Proceso según la reivindicación 1, donde la espuma tiene más de 10 poros por 2,54 cm (10 ppp / poros por pulgada) o más de 50 poros por 2,54 cm (50 ppp / poros por pulgada) o más de 70 poros por 2,54 cm (70 ppp / poros por pulgada).
- 35 8. Artículo de producción que comprende la espuma de célula cerrada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Artículo de producción de la reivindicación 8, donde el artículo de producción se selecciona del grupo que consiste en trajes de buceo, materiales ortopédicos de sujeción, tejidos laminados con capas finas de la espuma, juntas de estanqueidad, juntas, tubos, guantes, correas, troquelados, extrusiones, hojas, cojinetes, materiales de eyección de molde y bases de espuma para reflectores de carretera.