

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 169**

51 Int. Cl.:

B29C 44/34 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2010 E 10723971 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2435231**

54 Título: **Agua como agente de expansión para poliuretanos**

30 Prioridad:

26.05.2009 EP 09161079

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

31.03.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BRAUN, FRANK y
PRISSOK, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 452 169 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

Agua como agente de expansión para poliuretanos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de poliuretano expandible que contiene agua como agente de expansión, que comprende al menos el paso (A) de colocar el poliuretano en agua, de modo que el agua se absorba por el poliuretano para obtener un poliuretano expandible, así como a un procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandido que comprende este paso (A) y al menos el paso (B) de evaporar el agua contenida en el poliuretano del paso (A) para obtener un poliuretano expandido.

Procedimientos para la fabricación de polímeros termoplásticos expandibles o expandidos son ya conocidos por el estado de la técnica.

10 El documento US 6,342,540 B1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de polímeros de estireno expandibles que contienen agua como agente de expansión. Para ello se mezcla una masa fundida de poliestireno con agua como agente de expansión en presencia de un coadyuvante de emulsión en una extrusora y se extruye. La conducción del procedimiento es complicada.

15 El documento EP 1 347 008 A2 da a conocer un procedimiento para la fabricación de artículos expandidos de material de plástico biodegradable que comprende la mezcla del material de plástico en estado fundido con agua en una extrusora, extruir la mezcla y enfriar el material extruido obtenido.

20 El documento WO 2007/030719 A2 da a conocer un procedimiento para la fabricación de una espuma de poliestireno que contiene una nano-arcilla exenta de agente de modificación. Para la fabricación de esta espuma de poliestireno se emulsiona una mezcla de agua y la arcilla indicada en una mezcla de poliestireno prepolimerizado y estireno seguido de la polimerización del prepolimerizado. Las espumas de poliestireno se producen entonces por evaporación del agua presente en el polímero.

25 El documento WO 2008/087078 A1 da a conocer un sistema híbrido de elastómeros y poliuretanos termoplásticos espumados así como un procedimiento para su fabricación. Para ello se calienta el poliuretano termoplástico como granulado, un coadyuvante de suspensión y un agente de expansión en un reactor cerrado hasta por encima de la temperatura de reblandecimiento. Como agente de expansión conforme al documento WO 2008/087078 se usan líquidos orgánicos o gases inorgánicos o mezclas de los mismos.

30 El documento WO 2007/082838 A1 da a conocer espumas basadas en poliuretanos termoplásticos así como un procedimiento para su fabricación. Las partículas de poliuretano termoplástico expandidas se fabrican conforme a este documento por procedimientos de suspensión o extrusión. En el procedimiento de suspensión se calienta el poliuretano termoplástico como granulado con agua, un coadyuvante de suspensión y el agente de expansión en un reactor cerrado hasta por encima de la temperatura de reblandecimiento del granulado. De este modo las partículas de polímero se impregnan con el agente de expansión. La espumación de estas partículas expandibles se realiza mediante vapor de agua o aire caliente.

35 El documento US 4,613,629 da a conocer un procedimiento para la fabricación de polímeros termoplásticos espumados. Para ello se trata un polímero termoplástico sólido con una disolución que comprende un disolvente vehiculante y una solución de infusión. Conforme al documento US 4,613,629 son polímeros adecuados por ejemplo polímeros acrílicos, poliestireno, policarbonato, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y otros. Según los ejemplos del documento US 4,613,629 como disoluciones de tratamiento se usan mezclas de acetona, agua y polietilenglicol. El documento US 4,613,629 no da a conocer ningún procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandible.

45 El documento DE 2 158 608 da a conocer un procedimiento para el reprocesamiento de desechos de poliamida. Para ello la poliamida se tritura y junto con un líquido con un punto de ebullición que se encuentra por debajo del punto de fusión de la poliamida y que disuelve la poliamida con aporte de calor se introduce en un molde de compresión y se comprime antes de alcanzar el punto de fusión de la poliamida y a continuación se alivia la presión evaporándose el líquido. El documento DE 2 158 608 no da a conocer ningún procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandible.

El documento EP 1 275 687 A2 da a conocer una resina de poliéster expandible. Para ello esta resina primeramente se extruye en barras y estas barras se dispersan en un dispersante. El documento EP 1 275 687 A2 no da a conocer igualmente ningún procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandible.

50 En los procedimientos conocidos del estado de la técnica se usa para la espumación de los correspondientes polímeros termoplásticos un agente de expansión, siendo agentes de expansión adecuados según el estado de la técnica líquidos orgánicos o gases orgánicos o inorgánicos, por ejemplo hidrocarburos, gases como nitrógeno,

dióxido de carbono, etc. Estos agentes de expansión presentan el inconveniente de que son tóxicos y/o fácilmente inflamables. Otro inconveniente de los agentes de expansión gaseosos es una conducción costosa del procedimiento.

5 Es objetivo de la presente invención proporcionar procedimientos para la fabricación de poliuretanos expandibles o poliuretanos expandidos en los que se use un agente de expansión que no sea tóxico, no sea fácilmente inflamable y no sea gaseoso en condiciones normales, sino líquido. Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar procedimientos correspondientes que se caractericen por una conducción del procedimiento especialmente sencilla.

10 Estos objetivos se consiguen conforme a la invención mediante el procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandible que contiene agua como agente de expansión que comprende al menos el paso:

(A) de colocar el poliuretano en agua, de modo que el agua se absorba por el poliuretano para obtener un poliuretano expandible, ascendiendo el contenido de agua del poliuretano expandible después del paso (A) a al menos 5% en peso,

15 así como mediante el procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandido que comprende el paso (A) anteriormente indicado y al menos el paso:

(B) de evaporar el agua contenida en el poliuretano del paso (A) para obtener un poliuretano expandido.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandible que contiene agua como agente de expansión.

20 Poliuretanos termoplásticos, en lo sucesivo denominados brevemente TPU, adecuados conforme a la invención son conocidos de por sí para el técnico en la materia. Los TPU y procedimientos para la fabricación están descritos profusamente, por ejemplo en Gerhard B. Becker y Dietrich Braun, Kunststoffhandbuch, volumen 7, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag Múnich Viena 1993.

En todas las masas molares mencionadas en esta publicación, indicadas en [kg/mol], se trata de masas molares promedio en número.

25 En formas de realización preferidas se fabrica TPU por reacción de una mezcla de isocianatos (a) con compuestos reactivos frente a isocianatos (b), preferentemente con un peso molecular de 0,5 kg/mol a 10 kg/mol y dado el caso agentes de alargamiento de cadena (c), preferentemente con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. En otras formas de realización preferidas, para la fabricación del TPU se añade a la mezcla además al menos un regulador de cadena (c1), un catalizador (d) y dado el caso al menos una carga, coadyuvante y/o aditivo. Los grupos de sustancias designados con minúsculas y dado el caso adicionalmente con cifras se reivindican también como componentes.

30 Los componentes (a), (b), (c), (c1), (d) y (e) usados habitualmente en la fabricación de los TPU se describen a continuación a modo de ejemplo y comprenden los siguientes grupos de sustancias: isocianatos (a), compuestos reactivos frente a isocianatos (b), alargadores de cadena (c), reguladores de cadena (c1), catalizadores (d) y/o al menos una carga, coadyuvante y/o aditivo habitual.

35 Para la fabricación de TPU se necesita en cualquier caso una mezcla de isocianatos (a) y compuestos reactivos frente a isocianatos (b). La adición suplementaria de los componentes (c), (c1), (d) y (e) es opcional y puede realizarse separadamente o en todas las variaciones posibles. A este respecto por componente se quiere decir una sola sustancia o una mezcla de las sustancias que pertenecen a ese componente.

40 Los componentes isocianatos (a), compuestos reactivos frente a isocianatos (b), y alargadores de cadena (c) y, en tanto se usen, también los reguladores de cadena (c1), se reivindican como componentes de síntesis.

45 En formas de realización preferidas se utilizan como isocianatos orgánicos (a) isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, más preferentemente diisocianatos. Son ejemplos de tales diisocianatos preferidos tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametildiisocianato, 2-metil-pentametileno-1,5-diisocianato, 2-etil-butileno-1,4-diisocianato, pentametileno-1,5-diisocianato, butileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexanodiisocianato y/o 4,4'- 2,4'- y 2,2'-dicrolohexilmetanodiisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y fenilendiisocianato.

Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) se usan en formas de realización preferidas poliésteres, poliésteres y/o polidicarbonatos, que habitualmente también se agrupan bajo el término de "polioles".

5 El TPU se fabrica preferentemente a partir de al menos un polialcoholéter, con especial preferencia se usa al menos un polidialcoholéter. Son polidialcoholéteres muy especialmente preferidos polietilenglicol y polipropilenglicol. Preferentemente se usan polialcoholéteres con un peso molecular de 0,6 a 2,5 kg/mol, con especial preferencia de 1,2 a 1,9 kg/mol. Los polialcoholéteres se utilizan solos o también como mezclas de distintos polialcoholéteres. Debido a su baja polaridad el politetrahidrofurano no es adecuado conforme a la invención.

10 En formas de realización alternativas el TPU se fabrica a partir de polialcoholésteres. En una forma de realización preferida se usa para ello un polidialcoholéster. Un polidialcoholéster preferido se prepara a partir de ácido adípico y butano-1,4-diol. Las formas de realización preferidas de los polialcoholésteres presentan un peso molecular de 0,6 a 2,5 kg/mol.

En otras formas de realización preferidas estos polioles tienen una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, más preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular de 2.

15 Como alargadores de cadena (c) se utilizan en formas de realización preferidas compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos, que en formas de realización más preferidas tienen un peso molecular de 0,05 a 0,5 kg/mol. En algunas formas de realización preferidas son alargadores de cadena (c) compuestos con dos grupos funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el resto alquilo, en particular 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono y correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles. En otras formas de realización se utilizan para la fabricación de TPU mezclas de los alargadores de cadena.

20 En algunas formas de realización preferidas se usan reguladores de cadena (c1), habitualmente con un peso molecular de 0,03 a 0,5 kg/mol. Los reguladores de cadena son compuestos que frente a los isocianatos solo presentan un grupo funcional. Son ejemplos de reguladores de cadena alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales, preferentemente metilamina, y/o polioles monofuncionales. Mediante reguladores de cadena puede ajustarse selectivamente el comportamiento de fluencia de las mezclas de los distintos componentes.

Los reguladores de cadena se utilizan en formas de realización preferidas en una cantidad de 0 a 5% en peso, más preferentemente de 0,1 a 1% en peso, respecto al compuesto reactivo frente a isocianatos (b). Los reguladores de cadena se utilizan como complemento de los reguladores de cadena o en lugar de estos.

30 En otras formas de realización se usan para la fabricación de TPU al menos un catalizador d) que en particular acelera la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los compuestos reactivos frente a isocianatos, preferentemente grupos hidroxilo, de los componentes de síntesis (b), (c) y (c1). En formas de realización preferidas el catalizador se selecciona del grupo de las aminas terciarias, como p.ej. trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y sustancias similares. En otras formas de realización preferidas el al menos un catalizador se selecciona del grupo de los compuestos organometálicos, por ejemplo ésteres de ácido titánico, un compuesto de hierro como p.ej. acetilacetato de hierro(III), un compuesto de estaño, p.ej. diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o una sal de dialquilestaño de un ácido carboxílico alifático como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares.

40 En algunas formas de realización preferidas los catalizadores se utilizan solos, en otras formas de realización preferidas se utilizan mezclas de catalizadores. En formas de realización preferidas el catalizador o la mezcla de catalizadores se utilizan en cantidades de 0,0001 a 0,1% en peso respecto al compuesto reactivo frente a isocianatos (b), preferentemente compuesto polihidroxílico.

45 Además de catalizadores (d), pero también sin el uso de catalizadores, a los componentes de síntesis (a) a (c) y dado el caso (c1) también se les pueden añadir agentes de protección frente a la hidrólisis, como por ejemplo carbodiimidas polímeras y de bajo peso molecular.

50 En otras formas de realización el TPU puede contener un compuesto de fósforo. En una forma de realización preferida como compuestos de fósforo se usan compuestos organofosforados del fósforo trivalente, como por ejemplo fosfitos y fosfonitos. Son ejemplos de compuestos de fósforo adecuados fosfito de trifenilo, fosfito de difenilalquilo, fosfito de fenildialquilo, fosfito de tris-(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de di-estearil-pentaeritritol, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de di-isodecilpentaeritritol, difosfito de di-(2,4-terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de tristearil-sorbitol, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-difenileno, fosfito de trisisodecilo, fosfito de diisodecilfenilo y fosfito de difenilisodecilo o mezclas de los mismos.

Formas de realización especialmente preferidas contienen compuestos de fósforo que son difíciles de hidrolizar,

5 puesto que la hidrólisis de un compuesto de fósforo al ácido correspondiente puede conducir a un daño al poliuretano, en particular al poliesteruretano. Por consiguiente son compuestos de fósforo adecuados en especial para poliesteruretanos los que se hidrolizan con especial dificultad. Formas de realización preferidas de compuestos de fósforo que pueden hidrolizarse con dificultad son fosfito de dipolipropilenglicolfenilo, fosfito de triisodecilo, fosfito de trifenilmonodecilo, fosfito de triisononilo, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-difenileno y difosfito de di-(2,4-terc-butilfenil)pentaeritritol o mezclas de los mismos.

10 Para el ajuste de la dureza Shore del TPU los componentes de síntesis (b) y (c) pueden variarse en relaciones molares relativamente amplias. En formas de realización preferidas las relaciones molares de componente (b) al alargador de cadena (c) utilizado en total son de 10 : 1 a 1 : 10, preferentemente de 5 : 1 a 1 : 8, más preferentemente de 3 : 1 a 1 : 4, aumentando la dureza del TPU con el aumento del contenido de alargador de cadena (c). De este modo pueden ajustarse durezas Shore de A44 a D80, siendo especialmente preferidas durezas Shore de A44 a A90. Las durezas Shore se determinan conforme a la norma DIN 53505.

15 En otra forma de realización preferida la reacción al TPU se realiza a índices habituales. El índice se define por la relación de los grupos isocianato del componente (a) utilizados en total en la reacción a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los átomos de hidrógeno activos de los componentes (b) y (c). Con un índice de 100 por un grupo isocianato del componente (a) se tiene un átomo de hidrógeno activo, es decir una función reactiva frente a isocianatos, de los componentes (b) y (c). Con índices superiores a 100 se presentan más grupos isocianato que grupos reactivos frente a isocianatos, por ejemplo grupos OH. En formas de realización especialmente preferidas la
20 reacción al TPU se realiza con un índice entre 60 y 120, más preferentemente con un índice entre 80 y 110.

La fabricación de TPU se lleva a cabo preferentemente conforme a uno de los procedimientos conocidos explicados a continuación. Son formas de realización preferidas el procedimiento continuo, por ejemplo con extrusoras de reacción, el procedimiento de cinta, el procedimiento "one-shot" o el procedimiento del prepolímero. Son formas de realización igualmente preferidas el procedimiento discontinuo o el procedimiento de proceso de prepolímero. En
25 estos procedimientos los componentes que se van a hacer reaccionar (a) y (b) así como dado el caso (c), (c1) y/o (d) pueden mezclarse entre sí sucesivamente o simultáneamente, empezando la reacción de los componentes (a) y (b) inmediatamente. En el procedimiento de extrusión los componentes de síntesis (a) y (b) así como dado el caso los componentes (c), (c1) y/o (d) solos o como mezcla se introducen en la extrusora y se hacen reaccionar p.ej. a temperaturas de 100 a 280 °C, preferentemente de 140 a 250 °C. El TPU así obtenido se extruye, se enfría y se
30 granula. Dado el caso puede ser conveniente calentar el TPU obtenido antes del ulterior procesamiento a 80 a 120 °C, preferentemente a 100 a 110 °C durante un período de 1 a 24 horas, es decir dar la posibilidad a la mezcla de reaccionar adicionalmente a temperatura constante.

35 El poliuretano expandible que se puede fabricar conforme a la invención puede contener además aditivos habituales conocidos para el técnico en la materia, por ejemplo seleccionados del grupo constituido por agentes de nucleación, estabilizadores frente a UV, plastificantes, agentes de recubrimiento, agentes de hidrofobización, antioxidantes, termoestabilizadores, agentes ignífugos, agentes protectores frente a la hidrólisis, pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, partículas atómicas y mezclas de los mismos.

Estos aditivos dado el caso presentes se encuentran en general en una cantidad de 0,0001 a 20% en peso, preferentemente de 0,001 a 10% en peso, respectivamente referida al poliuretano expandible total.

40 Los poliuretanos utilizados en el procedimiento conforme a la invención pueden presentarse en cualquier forma tridimensional conocida para el técnico en la materia. Formas de realización preferidas comprenden poliuretanos de forma plana, por ejemplo placas con un espesor de 1 a 100 mm, poliuretanos paralelepípedicos o con especial preferencia correspondientes poliuretanos en forma de partículas como partículas o granulado. Partículas o
45 granulosos adecuados y procedimientos para su fabricación son conocidos para el técnico en la materia y están descritos por ejemplo en "Handbuch der technischen Polymerchemie" de Adolf Echte, VCH (1993).

Por consiguiente la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento conforme a la invención en el que el al menos un poliuretano en el paso (A) se utiliza en forma de partículas o granulado.

Son partículas o granulosos especialmente preferidos de los poliuretanos por ejemplo los de forma esférica y que presenten un diámetro de 0,1 a 10 mm, preferentemente de 0,2 a 5 mm.

50 Paso A:

El paso (A) del procedimiento conforme a la invención para la fabricación de un poliuretano expandible que contenga agua como agente de expansión comprende la colocación del poliuretano en agua, de modo que el agua se absorba por el poliuretano para obtener un poliuretano expandible, ascendiendo el contenido de agua del

poliuretano expandible después del paso (A) a al menos 5% en peso.

Por "colocar el poliuretano" se entiende conforme a la invención que el poliuretano se pone en contacto con agua de modo que preferentemente al menos el 50%, con especial preferencia al menos el 80%, de la superficie del poliuretano esté en contacto directo con el agua. Esto se realiza en una forma de realización preferida sumergiendo el poliuretano correspondiente en la forma tridimensional indicada, por ejemplo como partículas o granulado, en agua, de modo que el polímero termoplástico quede preferentemente totalmente rodeado de agua. Conforme a la invención esto se puede realizar en todos los dispositivos o reactores conocidos como adecuados para el técnico en la materia, por ejemplo en un tanque agitado.

En una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención el paso (A) se realiza por el procedimiento de suspensión.

En el procedimiento de suspensión, el poliuretano, en general como granulado, se calienta con agua, un coadyuvante de suspensión y el agente de expansión en un reactor cerrado hasta por encima de la temperatura de reblandecimiento del granulado. De este modo las partículas de polímero se impregnan con el agente de expansión.

Como agentes de expansión para esta forma de realización preferida del paso (A) son adecuados preferentemente compuestos inorgánicos, por ejemplo seleccionados del grupo constituido por nitrógeno, aire, dióxido de carbono, amoníaco, gases nobles y mezclas de los mismos.

La cantidad del agente de expansión indicado o de una mezcla de los mismos asciende preferentemente a 0,1 a 40, en particular a 0,5 a 36 y con especial preferencia a 1 a 30 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del poliuretano utilizado.

En el procedimiento de suspensión se trabaja por regla general de forma discontinua en un recipiente de impregnación, p.ej. en un reactor de tanque agitado. En el reactor se dosifican el poliuretano, p.ej. como minigranulado, además agua u otro medio de suspensión, así como el agente de expansión y dado el caso un coadyuvante de suspensión. Como coadyuvante de suspensión son adecuados estabilizadores inorgánicos insolubles en agua, como fosfato tricálcico, pirofosfato de magnesio, carbonatos metálicos; además poli(alcohol vinílico) y tensioactivos, como dodecilarilsulfonato sódico. Se usan en general en cantidades de 0,005 a 10% en peso, referidas al poliuretano.

El poliuretano impregnado por el procedimiento de suspensión preferido llevado a cabo puede entonces espumarse en el paso (B).

Conforme a la invención, en el paso (A) del procedimiento conforme a la invención puede usarse agua purificada, por ejemplo por destilación, desmineralización u ósmosis inversa, o agua del grifo o potable conocida de por sí que contiene por ejemplo sustancias minerales como sustancias extrañas.

En una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención la relación en peso de poliuretano a agua asciende en el paso (A) a 0,01 a 1, con especial preferencia a 0,1 a 0,8.

La colocación en el paso (A) del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo durante un periodo que debe dimensionarse de modo que dependiendo del poliuretano utilizado, conformación y tamaño de los polímeros en forma plana o de partículas, temperatura y/o presión se absorba por el al menos un poliuretano una cantidad suficiente de agua.

Preferentemente la colocación en el paso (A) se realiza durante 1 a 300 h, preferentemente 2 a 200 h, con especial preferencia 4 a 170 h.

La temperatura a la que se lleva a cabo el paso (A) del procedimiento conforme a la invención asciende en general a 5 a 90 °C, preferentemente a 10 a 60 °C, con especial preferencia a 20 a 40 °C, por ejemplo a temperatura ambiente.

Si se emplea el procedimiento de suspensión preferido la temperatura a la que se lleva a cabo el paso (A) asciende en general a al menos 90 °C. La temperatura de impregnación debe encontrarse próxima a la temperatura de reblandecimiento del poliuretano. Son preferidas temperaturas de impregnación de 90 a 300 °C, en particular de 100 a 250 °C.

La presión a la que se lleva a cabo el paso (A) del procedimiento conforme a la invención asciende en general a 50 a 500 kPa, preferentemente a 80 a 200 kPa, con especial preferencia a 90 a 120 kPa, por ejemplo a presión atmosférica.

Si se emplea el procedimiento de suspensión preferido se ajusta en el reactor cerrado una presión (presión de impregnación), según la cantidad y el tipo del agente de expansión así como lo elevado de la temperatura, que en general asciende a 200 10000 kPa (absoluta). En caso necesario puede regularse la presión mediante una válvula de regulación de presión o compresión posterior del agente de expansión.

- 5 El paso (A) del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en general hasta que el poliuretano haya absorbido la suficiente agua para que en un dado el caso siguiente paso de expansión pueda transformarse en un poliuretano expandido con propiedades deseadas. Según el procedimiento conforme a la invención el contenido de agua del poliuretano expandido después del paso (A) asciende a al menos 5% en peso, preferentemente a al menos 10% en peso, con especial preferencia a al menos 15% en peso. El contenido máximo de agua asciende en general a 200% en peso, preferentemente a 150% en peso. El contenido de agua después del paso (A) se determina por el incremento de peso del poliuretano colocado en agua.

15 El procedimiento conforme a la invención que comprende el paso (A) presenta la ventaja de que como agente de expansión puede introducirse en el poliuretano agua totalmente inocua desde el punto de vista toxicológico y de aplicación técnica. Es ventajoso a este respecto que la distribución del agua en el producto del paso (A) sea preferentemente totalmente homogénea, lo que entre otras cosas conduce a que después de la expansión del poliuretano expandible fabricado conforme a la invención se obtenga un poliuretano expandido que presente una distribución de la densidad especialmente uniforme, es decir homogénea. Después del paso (A) del procedimiento conforme a la invención el poliuretano expandible obtenido puede liberarse de agua dado el caso adherida superficialmente, por ejemplo mediante frotamiento mecánico o secado en secadores de convección, como p.ej. un secador por suspensión en aire caliente.

20 La presente invención se refiere también a un poliuretano expandible que pueda fabricarse mediante el procedimiento conforme a la invención. Las características y formas de realización preferidas indicadas respecto al procedimiento son correspondientemente válidas para el poliuretano expandible.

25 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandido que comprende el paso (A) conforme a la invención y al menos el paso:

(B) de evaporar el agua contenida en el poliuretano del paso (A) para obtener un poliuretano expandido.

Este procedimiento conforme a la invención sirve para la fabricación de un poliuretano expandido a partir del poliuretano expandible fabricado conforme al paso (A).

30 Por consiguiente la presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandido que comprende los pasos:

(A) de colocar el poliuretano en agua, de modo que el agua se absorba por el poliuretano para obtener un poliuretano expandible, ascendiendo el contenido de agua del poliuretano expandible después del paso (A) a al menos 5% en peso, y

(B) de evaporar el agua contenida en el poliuretano del paso (A) para obtener un poliuretano expandido.

35 La evaporación del agua contenida en el poliuretano según el paso (B) del procedimiento conforme a la invención puede realizarse mediante el ajuste de una temperatura adecuada y/o de una presión adecuada. Mediante la temperatura presente en el paso (B) se calienta el agua presente de modo que al menos se evapore parcialmente, y así el poliuretano expandible del paso (A) se transforma mediante el aumento de volumen asociado a la evaporación al menos parcial en un poliuretano expandido. Mediante la aplicación opcional de una presión inferior a la presión atmosférica puede potenciarse adicionalmente la evaporación.

40 El calentamiento según el paso (B) del procedimiento conforme a la invención puede realizarse en general según todos los procedimientos conocidos para el técnico en la materia, por ejemplo mediante vapor de agua, aire caliente, portador de calor orgánico como aceites minerales, acción de radiación de alta frecuencia, por ejemplo radiación de microondas, o combinaciones de estos procedimientos.

45 En una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención la evaporación se realiza en el paso (B) por radiación de alta frecuencia. En esta radiación dieléctrica puede trabajarse en general con microondas en el intervalo de frecuencias de 0,2 GHz a 100 GHz. Para la práctica industrial se proporcionan frecuencias de 0,915, 2,45 y 5,8 GHz, siendo especialmente preferida la de 2,45 GHz.

50 Una fuente de radiación para la radiación dieléctrica es el magnetron, pudiéndose irradiar también simultáneamente con varios magnetrones. Debe cuidarse de que en la irradiación la distribución del campo sea lo más homogénea

posible.

5 Convenientemente la irradiación se lleva a cabo de modo que la absorción de potencia del poliuretano obtenido en el paso (A) ascienda a 1 a 400 kW, preferentemente a 5 a 300 kW, respectivamente referida a 1 kg de agua en el polímero. Si la potencia absorbida es menor, entonces no tiene lugar espumación alguna. Si se trabaja dentro del intervalo indicado, entonces la mezcla espuma tanto más rápidamente cuanto mayor sea la absorción de potencia. Por encima de aproximadamente 400 kW por kg de agua la velocidad de espumación ya no se eleva substancialmente.

10 En otra forma de realización preferida la evaporación según el paso (B) se realiza por aplicación de vapor de agua sobre el poliuretano expandible que contiene agua como agente de expansión. Por consiguiente la presente invención se refiere también al procedimiento conforme a la invención, realizándose la evaporación en el paso (B) por aplicación de vapor de agua con una temperatura de 100 a 200 °C.

15 Esto puede realizarse en general en todos los reactores conocidos para el técnico en la materia, por ejemplo en un reactor resistente a la presión como un pre-espumador a presión. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento conforme a la invención por consiguiente en el paso (B) se introduce en un pre-espumador a presión el poliuretano expandible obtenido en el paso (A), preferentemente como granulado, y entonces se trata con vapor de agua.

En el paso (B) del procedimiento conforme a la invención se calienta el poliuretano obtenido en el paso (A) para evaporar al menos parcialmente el agua en el poliuretano, para obtener un poliuretano expandido.

20 En el marco de la presente invención "evaporar al menos parcialmente" significa que al menos 60% en peso, preferentemente al menos 70% en peso, con especial preferencia al menos 80% en peso, del agua absorbida en el paso (A) se evapora en el paso (B).

Por consiguiente el paso (B) del procedimiento conforme a la invención se realiza en general a una temperatura de 60 a 200 °C, preferentemente de 80 a 180 °C, con especial preferencia de 100 a 160 °C.

25 El vapor de agua usado preferentemente en el paso (B) presenta en general una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 110 a 180 °C, con especial preferencia de 120 a 170 °C.

El paso (B) se lleva a cabo en general hasta que el poliuretano expandido debido a la expansión presente una densidad deseada. Por ejemplo las partículas fabricadas a partir del poliuretano expandido presentan preferentemente una densidad aparente a granel de 10 a 600 g/l, preferentemente de 15 a 500 g/l, con especial preferencia de 20 a 400 g/l.

30 El paso (B) del procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo en una forma de realización preferida de modo que a la suspensión caliente del paso (A) se le alivia la presión de golpe sin enfriarla (procedimiento de expansión explosiva), con lo que las partículas que contienen agente de expansión reblandecidas se espuman directamente a las partículas expandidas, véase p.ej. el documento WO 94/20568.

35 Esta forma de realización preferida del paso (B) del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo preferentemente cuando en el paso (A) se aplica el procedimiento de suspensión preferido.

La presente invención se refiere por consiguiente preferentemente al procedimiento conforme a la invención en el que el paso (B) se lleva a cabo aliviando la presión de la suspensión caliente del paso (A) de golpe sin enfriarla.

40 En esta forma de realización preferida del paso (B) la presión de la suspensión se alivia habitualmente mediante una tobera, una válvula u otro dispositivo adecuado. La suspensión se puede aliviar directamente a presión atmosférica, por ejemplo 1013 hPa. Sin embargo preferentemente la presión se alivia en un recipiente intermedio cuya presión es suficiente para la espumación de las partículas de poliuretano, pero que puede encontrarse por encima de la presión atmosférica. De forma adecuada se alivia a una presión de p.ej. 50 a 500, en particular de 100 a 300 kPa (absoluta). Durante el alivio de la presión en el recipiente de impregnación puede mantenerse constante la presión de impregnación, comprimiendo después el agente de expansión. Por regla general la suspensión se
45 enfría después del alivio de la presión, se separan las partículas expandidas de poliuretano habitualmente de la suspensión, se retira dado el caso antes o después de esto el coadyuvante de suspensión que se adhiere y finalmente las partículas se lavan y se secan.

Las partículas de un poliuretano expandido obtenidas preferentemente en el paso (B) presentan preferentemente un diámetro de 0,5 a 15 mm, con especial preferencia de 0,7 a 10 mm, con muy especial preferencia de 1 a 8 mm.

50 El poliuretano expandible producido en el paso (A) o el poliuretano expandido producido en el paso (B) puede

5 procesarse en otros pasos, por ejemplo para obtener espumas. Procedimientos para ello son conocidos para el técnico en la materia, por ejemplo pre-espumación de los poliuretanos expandibles en un primer paso con vapor de agua en una pre-espumación abierta o cerrada para obtener los correspondientes poliuretanos expandidos, y soldadura de los poliuretanos expandidos, preferentemente en forma de partículas o perlas, en moldes permeables a los gases mediante vapor agua para obtener piezas de moldeo o placas.

Ejemplos

Ejemplo 1

10 Se colocan 100 partes en peso de poliuretano termoplástico A (para la composición véase la Tabla 1) como granulado con un diámetro medio de 3 mm en 250 partes en peso de agua durante 48 h. A continuación se retira el granulado y el agua que se adhiere a la superficie se elimina por secado en corriente de aire. El aumento de peso por la colocación en agua asciende a 60% en peso, referido al granulado de partida. Al granulado que contiene agua se le aplica vapor de agua a 1000 kPa durante 20 s en un pre-espumador a presión, con lo que se expande. La densidad aparente a granel de las partículas expandidas asciende a 300 g/l.

Ejemplo 2

15 Se colocan 100 partes en peso de poliuretano termoplástico B (para la composición véase la Tabla 1) como granulado con un diámetro medio de 3 mm en 250 partes en peso de agua durante 48 h. A continuación se retira el granulado y el agua que se adhiere se elimina por secado en corriente de aire. El aumento de peso por la colocación en agua asciende a 2% en peso, referido al granulado de partida. Al granulado que contiene agua se le aplica vapor de agua a 1000 kPa durante 20 s en un pre-espumador a presión, no expandiéndose.

TPU					Dureza Shore (DIN 53505)
	Polietilenglicol (1650 g/mol)	PTHF ^a (1000 g/mol)	Butano-1,4-diol	4,4'-MDI ^b	
A	0,61		2,11	2,72	A85
B	-	1,00	1,60	2,60	A85

^a Politetrahidrofurano
^b 4,4'-Difenilmetanodiisocianato

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandible que contiene agua como agente de expansión, que comprende al menos el paso:
 - (A) de colocar el poliuretano en agua, de modo que el agua se absorba por el poliuretano para obtener un poliuretano expandible, ascendiendo el contenido de agua del poliuretano expandible después del paso (A) a al menos 5% en peso.
2. Procedimiento para la fabricación de un poliuretano expandido, que comprende el paso (A) conforme a la reivindicación 1 y al menos el paso:
 - (B) de evaporar el agua contenida en el poliuretano del paso (A) para obtener un poliuretano expandido.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en el paso (A) la relación en peso de poliuretano a agua asciende a 0,01 a 1.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado porque** la evaporación en el paso (B) se realiza por aplicación de vapor de agua con una temperatura de 100 a 200 °C.
5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado porque** la evaporación en el paso (B) se realiza por radiación de alta frecuencia.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el poliuretano en el paso (A) se utiliza en forma de partículas o granulado.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el paso (A) se realiza por el procedimiento de suspensión.
8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 2, 3, 6 ó 7, **caracterizado porque** el paso (B) se realiza de modo que a la suspensión caliente del paso (A) se le alivia la presión de golpe sin enfriarla.
9. Poliuretano expandible que pueda obtenerse por un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 3 a 8.