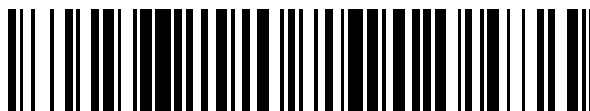


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 051**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2003 E 03027899 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 1431322**

54 Título: **Dispersiones de poliol estables y cuerpos de moldeo de poliuretano preparados a partir de los mismos y su uso**

30 Prioridad:

18.12.2002 DE 10259184

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

21.04.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**HAAS, PETER, DR. y
NEUHAUS, ALFRED**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 456 051 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

Dispersiones de polioliol estables y cuerpos de moldeo de poliuretano preparados a partir de los mismos y su uso

La presente invención se refiere a dispersiones de polioliol, que son estables durante un periodo de tiempo prolongado, a cuerpos de moldeo de poliuretano celulares preparados con ellos, a procedimientos para su preparación y a su uso.

En el documento DE-A 2307589 se describe la preparación de piezas de moldeo de poliuretano de fácil separación (piezas de moldeo de PUR) mediante uso de poliisocianatos modificados con ésteres de ácido graso. El documento DE-A 2121670 da a conocer la preparación de piezas de moldeo de PUR de fácil separación mediante uso de agentes de desmoldeo especiales, que se hacen reaccionar con el polioliol. Se prefieren mezclar entre sí los agentes de desmoldeo tanto del componente isocianato como también del componente polioliol antes de su reacción para conseguir un mayor grado del efecto de separación.

En el documento EP-A 0705871 se preparan agentes de desmoldeo para moldes a partir de productos de reacción de aminas y óxido de propileno con ácidos grasos. Los agentes de desmoldeo para moldes se componen sobre todo de sales de amonio o amidas de ácido.

El documento EP-A 19812174 describe la reacción de glicéridos de ácidos grasos con sustancias con funcionalidad H. Estos productos de reacción deberían presentar una viscosidad de polioliol baja, una buena compatibilidad con los otros componentes de poliuretano y una buena solubilidad para los agentes propelentes sin halógenos.

En los últimos años se ensayaron preferiblemente omitir agentes de desmoldeo físicos habituales en la producción de piezas conformadas de PUR. Con el uso de agua como agentes de desmoldeo tienden sin embargo las formulaciones de polioliol habituales a mayor inestabilidad y separación de fases más rápida, de modo que no pueden almacenarse prolongadamente o se debe evitar de forma costosa una separación de fases.

Fue objetivo de la presente invención por tanto proporcionar formulaciones de polioliol para la preparación de cuerpos de moldeo de poliuretano celulares con buen comportamiento de separación, que contengan tanto agua como agentes de desmoldeo, que sean suficientemente estables y no muestren, o solo lo hagan tras almacenamiento prolongado, separación de fases.

De forma sorprendente se encontró que el uso de determinados agentes de desmoldeo no sólo aporta una buena separación de la pieza de moldeo, sino también la formulación de polioliol preparada que presenta este agente de desmoldeo es estable y no tiende, o solo lo hace tras un periodo prolongado, a la separación de fases.

Por tanto son objeto de la invención dispersiones estables de formulaciones de polioliol para piezas de moldeo de poliuretano constituidas por

a) uno o varios polieterpolioliol con un índice de OH de 350 a 1830 mg de KOH/g y con una funcionalidad de 2 a 8 y dado el caso hasta el 40 % en peso, referido a a) + b), poliesterpolioliol con un índice de OH de 250 a 500 mg de KOH/g y con una funcionalidad de 2 a 3,

b) dado el caso uno o varios polieterpolioliol con un índice de OH de 15 a 250 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2 a 6,

c1) uno o varios agentes de desmoldeo que contienen grupos éster,

c2) dado el caso uno o varios agentes de desmoldeo que contienen grupos amida,

d) dado el caso agua o agua y agentes de desmoldeo físicos,

e) dado el caso activadores,

f) dado el caso estabilizadores,

g) dado el caso otros aditivos y coadyuvantes,

en donde los agentes de desmoldeo c1) están constituidos por

1) uno o varios ácidos grasos con 10 a 40 átomos de carbono,

2) dado el caso uno o varios ácidos di- o policarboxílicos,

3) y uno o varios componentes polieterpolioliol con grupos óxido de etileno y/o óxido de propileno en la molécula con un índice de OH de 200 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente de 400 a 800 mg de KOH/g, con una funcionalidad de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4, pudiendo estar sustituidos los componentes polieterpolioliol con otros polioliol que no presentan grupos de óxido de etileno y/o grupos de óxido de propileno en la molécula, en una cantidad de hasta el 50 % en equivalentes.

Un objeto adicional de la invención son cuerpos de moldeo de poliuretano celulares que se pueden obtener mediante reacción de dispersiones estables de acuerdo con la invención de formulaciones de polioliol con isocianatos orgánicos como, por ejemplo, poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos orgánicos modificados y prepolímeros de poliisocianato orgánicos.

- 5 Las dispersiones de acuerdo con la invención se preparan mezclando entre sí los componentes a) a g).

Los cuerpos de moldeo de poliuretano de acuerdo con la invención celulares se preparan mediante reacción de dispersiones de acuerdo con la invención con uno o varios isocianatos orgánicos.

Como componentes isocianato preferidos son de citar:

- 10 Poliisocianatos del grupo de difenilmetano como, por ejemplo, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, difenilmetanodiisocianatos poliméricos, como se obtienen mediante fosgenación de condensación de anilina-formaldehído, difenilmetanodiisocianatos licuados o modificados como se obtienen mediante carbodiimidización o uretanización. Con isocianatos modificados se entienden, por ejemplo, isocianuratos, biuret, alofanatos y uretdionas.

Son igualmente preferidos poliisocianatos del grupo de toluilendiisocianato.

- 15 Preferiblemente se usan como policomponente poliéter de a) compuestos reactivos frente a OH con un índice de OH de 350 a 1830 mg de KOH/g. Estos compuestos polihidroxí presentan preferiblemente de 2 a 8, con especial preferencia de 2 a 6 grupos hidroxí y están constituidos por grupos éter. Estos poliéterpolioliol se preparan preferiblemente con adición de óxido de propileno y/o óxido de etileno en compuestos iniciadores como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa según los procedimientos conocidos. Estos poliéterpolioliol presentan preferiblemente sobre todo grupos OH secundarios. Pueden estar presentes sin embargo también grupos OH primarios en los poliéterpolioliol.
- 20

- Como poliésterpolioliol de a) se usan, en tanto estén presentes, preferiblemente compuestos preparados mediante condensación de ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico con glicoles como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, glicerina así como trimetilolpropano.
- 25

Como poliéterpolioliol (componente b)) se usan preferiblemente componentes de reacción con un índice de OH de 15 a 250 mg de KOH/g. Estos se preparan preferiblemente mediante adición de óxido de propileno y/o óxido de etileno en trimetilolpropano, glicerina, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, bisfenol A e hidroquinona.

- 30 El componente c1) se trata de un producto de reacción de uno o varios ácidos grasos con 10 a 40 átomos de carbono, dado el caso de uno o varios ácidos di- o policarboxílicos y de uno o varios componentes poliéterpolioliol con un índice de OH de 200 a 1000 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2 a 6. Los poliéterpolioliol citados se tratan preferiblemente de componentes basados en glicerina, pentaeritritol, sorbitol así como trimetilolpropano como iniciadores y óxido de etileno. Para obtener el componente c1) se esterifican estos poliéterpolioliol con ácidos grasos que presentan preferiblemente de 10 a 40 átomos de carbono. Como ácidos grasos se usan, por ejemplo, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico, ácido graso de aceite de soja y ácido de cera montana. La esterificación puede realizarse dado el caso en presencia de uno o varios ácidos di- o policarboxílicos.
- 35

- El componente poliéterpolioliol para la preparación del agente de desmoldeo que contiene los grupos éster c1) se trata preferiblemente de un poliéterpolioliol basado en óxido de etileno (de 60 a 100 % en moles, referido al óxido de etileno y óxido de propileno) y dado el caso proporciones correspondientes de óxido de propileno y como iniciador 1,4-butanodiol, etilenglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina, sorbitol, bisfenol A y mezclas de los mismos.
- 40

Se prefiere usar como componente c2), en tanto estén presentes, sales de amida, como las que se pueden obtener mediante reacción de aminas con ácidos grasos con 10 a 40 átomos de carbono en el exceso molar. Las aminas contienen al menos un grupo amino terciario así como al menos un grupo amino primario o secundario.

- 45 Se usan preferiblemente activadores para la aceleración de la reacción de expansión y reticulación; como por ejemplo 1,4-diaza-biciclo[2,2]octano, dimetilciclohexilamina, bis-(2-dimetilaminoetilo)-metilamina, dimetilbencilamina, di-2-etilhexoato de estaño (II), dilaurato de dimetilestaño (IV).

Como estabilizadores se usan preferiblemente los polisiloxanos modificados con poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poliéterpolioliol conocidos.

- 50 Como otros aditivos se pueden usar, por ejemplo, agentes ignífugos, colorantes, agentes anti-envejecimiento y emulsionantes.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se usan preferiblemente en la preparación de piezas de moldeo celulares.

La invención se debe aclarar a continuación con mayor detalle en función de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

A. Componente c1) que contiene grupos éster [poliéster de ácido graso; FSPE]:

1. 3390 g de ácido oleico, 292 g de ácido adípico y 580 g de pentaeritritol: índice de OH: 54,3 e índice de ácido: 25,5
- 5 2. 1685 g de ácido oleico, 146 g de ácido adípico y 447 g de trimetilolpropano: índice de OH: 42 e índice de ácido: 2
3. 1695 g de ácido oleico, 146 g de ácido adípico y 560 g de un poliéter con un índice de OH de 1000 y preparado mediante adición de óxido de propileno en trimetilolpropano como iniciador; índice de OH: 53 e índice de ácido: 2,5
4. 4237 g de ácido oleico, 365 g de ácido adípico y 2540 g de un poliéter con un índice de OH de 600 y preparado mediante adición de óxido de propileno en trimetilolpropano como iniciador; índice de OH: 44 e índice de ácido: 2
- 10 5. 4236 g de ácido oleico, 365 g de ácido adípico y 2540 g de un poliéter con un índice de OH de 600 y preparado mediante adición de óxido de etileno (EO) en trimetilolpropano (TMP) como iniciador; índice de OH: 44 e índice de ácido: 2
6. 847 g de ácido oleico, 73 g de ácido adípico y 494 g de un poliéter con un índice de OH de 600 y preparado mediante adición de óxido de propileno (PO) en pentaeritritol como iniciador; índice de OH: 45 e índice de ácido: 3
- 15 7. 3560 g de ácido oleico, 306 g de ácido adípico y 533 g de un poliéter con un índice de OH de 600 y preparado mediante adición de EO y TMP y 1600 g de un poliéter con un índice de OH de 600 preparado mediante adición de PO en TMP; índice de OH: 47 e índice de ácido: 2,7
8. 1695 g de ácido oleico, 306 g de ácido adípico y 508 g de un poliéter con un índice de OH de 600 preparado mediante adición de EO en TMP así como 223 g de trimetilolpropano; índice de OH: 43 e índice de ácido: 2
- 20 9. 1695 g de ácido oleico, 146 g de ácido adípico y 560 g de un poliéter con un índice de OH de 1000 preparado mediante adición de EO en glicerina; índice de OH: 43 e índice de ácido: 2

La preparación se realiza de modo que los componentes se calientan en el transcurso de aproximadamente 20 horas hasta 160 °C - 200 °C y luego se esterifican a 200° C a vacío durante 10 segundos. Se determinan el índice de ácido, el índice de OH y el peso molecular.

25 B. Componente a):

Poliéterpoliol 1:

Poliéter de índice de OH 830, que se ha obtenido mediante adición de óxido de propileno en trimetilolpropano.

C. Componente b):

Poliéterpoliol 2:

30 Poliéter de índice de OH 42 sobre todo con grupos OH secundarios que se ha obtenido mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno (en mezcla) en una mezcla de trimetilolpropano y propilenglicol (relación molar 3:1).

D. Activadores e) y estabilizadores f):

Estabilizador Tegostab B 84 11 de la compañía Goldschmidt

Activador Desmorapid® 726 b de la compañía Bayer AG

35 E. Isocianato:

95 partes en peso (0,38 mol) de un poliisocianato que se ha preparado mediante fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y presenta una viscosidad a 25° C de 320 cP y un contenido en NCO de 31,5 % en peso, y 5 partes en peso (0,004 mol) de un éster de ácido graso:

40 544 partes en peso de pentaeritritol, 3390 partes en peso de ácido oleico, 292 partes en peso de ácido adípico; índice de OH 19,5, e índice de ácido: 25,0; peso molecular: aproximadamente 1100.

Los componentes se hacen reaccionar a 70° C. Se mantiene la mezcla de reacción durante 4 horas con agitación a 70° C. Tras finalización de la reacción el contenido en NCO del poliisocianato que contiene el producto de reacción alcanza 29 % en peso.

F. Agente de desmoldeo que contiene grupos amida c2):

Sal amidamínica del ácido oleico (preparada a partir de 1 mol de 3-dimetilamino-propilamina-1 y 2 mol de ácido oleico)

Preparación de dispersiones y su estabilidad:

- 5 Los componentes a) a g) se mezclan durante 60 segundos a 1000 revoluciones por minuto y a temperatura ambiente mediante un agitador Pendraulik y se mantienen cerrados. Se observa el comportamiento de sedimentación de estas dispersiones así preparadas. Se obtienen los resultados y las composiciones (en partes en peso) de la siguiente tabla:

Tabla 1: estabilidad de las dispersiones

Dispersiones Componente nº	1*	2*	3*	4	5	6	7	8	9	10
Poliéter 1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Poliéter 2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Amidamina	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Agua	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
FSPE 1	3	3								
FSPE 2			3							
FSPE 3				3						
FSPE 4					3					
FSPE 5						3				
FSPE 6							3			
FSPE 7								3		
FSPE 8									3	
FSPE 9										3
Estabilidad en días	13	4	5	10	20	> 50	20	35	23	25
* Dispersiones comparativas; los datos de cantidades se refieren a partes en peso										

- 10 La estabilidad claramente mejorada de las dispersiones de polieterpoliol de acuerdo con la invención se desprende de los ejemplos 4 a 10 de la tabla 1.

Se comporta de forma sobresaliente el poliéster de ácido graso FSPE 5 con estabilidad de dispersión de más de 50 días.

- 15 Ya el uso conjunto proporcional de un polieterpoliol para la preparación del componente c1) junto con trimetilolpropano (véase la dispersión 9 con FSPE 8) mejora la estabilidad ya a los 23 días en comparación con la dispersión 3 con FSPE 2, que se preparó con trimetilolpropano como componente poliol. La dispersión 3 presenta una estabilidad de solo 5 días.

Se alcanza una mayor estabilidad de las dispersiones con los componentes de separación c1) también sin amidamida c2) (véase la tabla 2)

- 20 **Tabla 2:** estabilidad de las dispersiones sin c2)

Dispersiones Componente nº	11*	12
Poliéter 1	60	60
Poliéter 2	40	40

(continuación)

Dispersiones Componente nº	11*	12
Agua	0,5	0,5
FSPE 1	3,0	-
FSPE 5	-	3,0
Estabilidad en días	1	25
* Dispersión de comparación; los datos de cantidad se refieren a partes en peso		

5 El ejemplo 12 de la tabla 2 muestra una estabilidad de la dispersión esencialmente más prolongada de la dispersión de acuerdo con la invención con poliéster de ácido graso c1) frente a la dispersión 11 no de acuerdo con la invención.

Producción de piezas de moldeo de PUR y su comportamiento de separación

Se usan los componentes de partida y sus cantidades según la tabla 3.

10 Se añaden la mezcla de polioliol y agente de desmoldeo a un equipo de mezcla de dosificación de 2 componentes y ahí se mezclan de forma intensiva para la preparación de la mezcla de reacción espumante con el poliisocianato y se incorpora inmediatamente un medio metálico de aluminio caliente a 60° C.

El molde presenta un tamaño de 200 x 300 x 10 mm, templándose térmicamente el molde y la parte del molde de la unidad de cierre a 60° C.

No se usó agente de desmoldeo externo.

15 La composición de las piezas de moldeo en partes en peso así como los resultados de los ensayos se indican de la tabla siguiente:

Tabla 3: propiedades de las piezas de moldeo de PUR y su composición

Ejemplos Componente nº	1 (Comparativo)	2	3	4	5
Poliol 1 [partes en peso]	60	60	60	60	60
Poliol 2 [partes en peso]	40	40	40	40	40
Sal amidamínica [partes en peso]	3	3	3	3	-
Estabilizador B 8411 [partes en peso]	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Activador Desmorapid 726b [partes en peso]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2
Agua [partes en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
FSPE 2 [partes en peso]	3				
FSPE 5 [partes en peso]		3			3
FSPE 7 [partes en peso]			3		
FSPE 9 [partes en peso]				3	
Relación de mezcla 100 parte en peso de formulación de polioliol respecto a partes en peso de isocianato	132	132	132	132	134
Índice 100					
Densidad aparente del molde [kg ³ /m ³]	600	600	600	600	600

(continuación)

Ejemplos Componente n°	1 (Comparativo)	2	3	4	5
Tiempo de desmoldeo [min]	3	3	3	3	3
Dureza Shore D	70	70	70	70	70
Número de piezas desmoldeadas de un tamaño de placa de 300 x 200 x 10 mm	> 35	> 35	> 35	> 35	> 35

5 El comportamiento de separación de los cuerpos de moldeo de PU de acuerdo con la invención era impecable en todos los ejemplos de la tabla 3.

Los ensayos se interrumpieron respectivamente tras el 35º desmoldeo ya que las piezas de moldeo así como el material no se podían retirar fácilmente de la zona de vertido.

10

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones estables de formulaciones de polioli para cuerpos de moldeo de poliuretano constituidas por
- 5 a) uno o varios polieterpolioles con un índice de OH de 350 a 1830 mg de KOH/g y con una funcionalidad de 2 a 8 y dado el caso hasta el 40 % en peso, referido a a) y b), poliesterpolioles con un índice de OH de 250 a 500 mg de KOH/g y con una funcionalidad de 2 a 3,
- b) dado el caso uno o varios polieterpolioles con un índice de OH de 15 a 250 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2 a 6,
- c1) uno o varios agentes de desmoldeo que contienen grupos éster,
- c2) dado el caso uno o varios agentes de desmoldeo que contienen grupos amida,
- 10 d) dado el caso agua o agua y agentes de desmoldeo físicos,
- e) dado el caso activadores,
- f) dado el caso estabilizadores,
- g) dado el caso otros aditivos y coadyuvantes,
- en donde los agentes de desmoldeo c1) están constituidos por
- 15 1) uno o varios ácidos grasos con 10 a 40 átomos de carbono,
- 2) dado el caso uno o varios ácidos di- o policarboxílicos,
- 3) y uno o varios componentes polieterpoliol con grupos óxido de etileno y/o óxido de propileno en la molécula con un índice de OH de 200 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente de 400 a 800 mg de KOH/g, con una funcionalidad de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4, pudiendo estar sustituidos los componentes
- 20 polieterpoliol con otros polioles que no presentan óxido de etileno y/o unidades de óxido de propileno en la molécula, en una cantidad de hasta el 50 % en equivalentes.
2. Procedimiento para la preparación de dispersiones estables según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan entre sí los componentes a) a g).
3. Cuerpos de moldeo de poliuretano celulares que se obtienen mediante reacción de
- 25 A) uno o varios isocianatos orgánicos y
- B) dispersiones estables de formulaciones de polioli según la reivindicación 1.
4. Procedimiento para la preparación de cuerpos de moldeo de poliuretano celulares según la reivindicación 3, caracterizado porque se hacen reaccionar
- 30 A) uno o varios isocianatos orgánicos del grupo constituido por poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos orgánicos modificados y prepolímeros de poliisocianato orgánicos con
- B) dispersiones estables de formulaciones de polioli según la reivindicación 1
5. Uso de las dispersiones estables según la reivindicación 1 para la preparación de cuerpos de moldeo de poliuretano celulares.