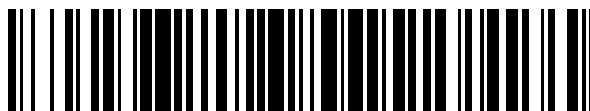


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 820**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2007 PCT/US2007/024440**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2008 WO08066809**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2007 E 07840095 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2099843**

54 Título: **Reducción de emisiones de MDI en espumas de poliuretano de NVH de relleno de cavidades**

30 Prioridad:

**28.11.2006 US 604953**

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

**22.11.2018**

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)  
1 Covestro Circle  
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**JENNY, JACK W. y  
RADOVICH, DAVID A.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 690 820 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

Reducción de emisiones de MDI en espumas de poliuretano de NVH de relleno de cavidades

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere a sistemas reactivos para la producción de espumas de poliuretano para rellenar cavidades para zonas de aplicación de NVH (ruido, vibración y dureza, por sus siglas en inglés) en las que el sistema exhibe emisiones de isocianato reducidas. Estas espumas comprenden un poliisocianato que comprende un poli(fenilisocianato) de polimetileno.

10 Las espumas de relleno de cavidades de poliuretano, particularmente aquellas que tienen bajas densidades, son reemplazamientos adecuados para deflectores insertados para inhibir la transmisión de ruido a través de estructuras de cuerpos de automoción ya que ofrecen ventajas en términos de coste y rendimiento. Sin embargo, hay una preocupación de exposición percibida con respecto a las emisiones de isocianato (MDI) a partir de las reacciones de la espuma para trabajadores en la zona de ensamblaje de automoción donde se aplican las espumas. Las emisiones de MDI se miden típicamente por el "ensayo de lata de 18,93 l (5 galones)". Este ensayo se documenta en el artículo titulado "New Low MDI Polyurethane Foam System for Acoustical Barrier Applications in the Automotive Industry" por  
15 Brad A. Pearson. Este artículo se presentó en el SAE International Meeting en mayo de 1999 - Proceedings of the 1999 Noise and Vibration Conference.

La mayoría de intentos anteriores para reducir las emisiones de isocianato en los polímeros basados en MDI se han dirigido a reducir el contenido de monómero formando un pre-polímero de MDI terminado en NCO con un componente reactivo de isocianato.

20 Las Patentes de EE.UU. 6 423 755 u 6 541 534 desvelan una espuma de poliuretano y un sistema reactivo para formar una espuma de poliuretano. El sistema comprende (1) un componente reactivo de isocianato que incluye al menos un polioliol, un agente de soplado y al menos un agente tixotrópico y (2) un componente de poliisocianato que incluye al menos un compuesto de poliisocianato (preferentemente un pre-polímero de isocianato o un casi-pre-polímero de MDI polimérico) y al menos un agente tixotrópico. Al menos uno del componente reactivo de isocianato  
25 y del componente de poliisocianato contiene adicionalmente microesferas huecas y ambos tienen una viscosidad de Brookfield de al menos 50 000 mPa (miliPascal) (50 000 cps). Se desvela en estas patentes que el enfoque de pre-polímero para reducir el nivel de MDI puede reducir sustancialmente o eliminar la necesidad de controles de diseño por ingeniería tales como ventilación descendente.

30 La Patente de EE.UU. 6 803 390 desvela un procedimiento para fabricar espumas de poliuretano rígidas a partir de un sistema reactivo que comprende (a) un poliisocianato que contiene un pre-polímero que es el producto de reacción de un exceso de un isocianato con al menos un polioliol y al menos un acrilato o metacrilato hidroxilo funcional y (b) un componente polioliol que contiene una cantidad eficaz de un agente de soplado y materiales isocianato reactivos que tienen una funcionalidad promedio de al menos 2,3 y que incluyen al menos un polioliol. Estos sistemas también se caracterizan por (c) una relación en volumen de isocianato a polioliol de no más de 10:1 y (d) una  
35 relación de NCO a grupos reactivos NCO de 0,8:1 a 1,5:1. También requiere que esté presente un catalizador en al menos uno del componente poliisocianato o el componente polioliol. La presencia de grupos amina primaria o secundaria en el catalizador les permite reaccionar en la estructura polimérica resultante y de esta manera disminuye el nivel de componentes volátiles.

40 Las espumas de poliuretano híbridas rígidas se describen en el documento de EE.UU. 6 699 916. Estas espumas requieren relaciones en volumen de menos de 4:1 y se preparan a partir de un pre-polímero terminado en NCO en el que el pre-polímero es el producto de reacción de un componente isocianato, un componente polioliol y un acrilato o metacrilato hidroxilo funcional. Este pre-polímero contiene preferentemente menos del 25 % de diisocianatos monoméricos que reducen sustancialmente el riesgo de exposición a inhalación de poliisocianato.

45 Los pre-polímeros de poliisocianato también se desvelan en las Patentes de EE.UU. 5 817 860 y 5 968 995. Estos pre-polímeros comprenden el producto de reacción de (a) un poliisocianato que tiene una funcionalidad de al menos 2 y contienen al menos un 20 % en peso de un monómero de diisocianato, (b) un alcohol monohídrico y (c) un polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de al menos 1,8 a como mucho 3,2. El pre-polímero se caracteriza por (i) una cantidad suficiente de grupos isocianato para reaccionar con agua en ausencia de un agente de soplado suplementario para fabricar una espuma, (ii) como mucho un 10 % en peso de monómero de diisocianato y (iii) una  
50 cantidad suficiente de poliisocianato tapado con alcohol monohídrico para prevenir la gelificación del pre-polímero.

Las ventajas de la presente invención incluyen la capacidad de controlar y/o reducir las emisiones de MDI libre en las espumas que llenan las cavidades. La presente invención no requiere pre-polímeros de poliisocianatos u otros enfoques convencionales para este problema, sino que logra reducciones significativas en la emisión de MDI libre.

**Sumario de la invención**

55 La presente invención se refiere a sistemas reactivos adecuados para espumas de poliuretano de relleno de cavidades en los que el sistema exhibe emisiones de isocianato reducidas o disminuidas. Las espumas de

poliuretano resultantes pueden ser espumas de baja densidad de tipo acústicas. Los sistemas reactivos requeridos por la presente invención comprenden un componente de poliisocianato y un componente reactivo de isocianato, en presencia de al menos un catalizador y agua, en los que el índice de isocianato sea menos de 100. El poliisocianato de estos sistemas comprende un poli(fenilisocianato) de polimetileno.

## 5 **Descripción detallada de la invención**

Los componentes de poliisocianato adecuados para los sistemas reactivos de la presente invención comprenden un poli(fenilisocianato) de polimetileno. Los poli(fenilisocianatos) de polimetileno de la presente invención incluyen aquellos que tienen (i) un contenido polimérico de más de o igual al 70 % en peso y (ii) un contenido de MDI monomérico de menos de o igual al 30 %, haciendo la suma del contenido de isocianato polimérico y del contenido de isocianato monomérico un total del 100 % en peso del poliisocianato.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere que los poli(fenilisocianatos) de polimetileno de la presente invención tengan un contenido de isocianato polimérico de más de o igual al 75 % en peso y un contenido de isocianato monomérico de menos de o igual al 25 % en peso. Como se entiende por un experto en la materia, la suma del contenido de isocianato polimérico y del contenido de isocianato monomérico siempre es un total del 100 % en peso del componente poli(fenilisocianato) de polimetileno.

Además, el componente de poli(fenilisocianato) de polimetileno debe contener menos de o igual al 5 % en peso del isómero 2,4' de diisocianato de difenilmetano, basándose en un 100 % en peso del poli(fenilisocianato) de polimetileno. Se prefiere que el contenido de isómero 2,4' sea menos de o igual al 3 % en peso, basándose en un 100 % en peso del componente poli(fenilisocianato) de polimetileno.

El componente de poli(fenilisocianato) de polimetileno de la presente invención debe contener menos de o igual al 25 % en peso del isómero 4,4', basándose en un 100 % en peso del componente poli(fenilisocianato) de polimetileno.

La cantidad de isómero 2,2' presente en el poli(fenilisocianato de polimetileno) en una realización dada de la presente invención es típicamente menos de o igual al 2 % en peso y más preferentemente menos de o igual al 1 % en peso.

De acuerdo con la presente invención, la suma del % en peso de isocianato polimérico y del % en peso de isocianato monomérico siempre es un total del 100 % en peso del componente poli(fenilisocianato) de polimetileno. También, la suma de los % en peso de los isómeros individuales (es decir, 2,2', 2,4' y/o 4,4') de isocianato monomérico y el % en peso del isocianato polimérico siempre es un total del 100 % en peso del componente poli(fenilisocianato) de polimetileno. De esta manera, es evidente que la suma de los % en peso de los isómeros individuales (es decir, 2,2', 2,4' y/o 4,4') es igual al % en peso de isocianato monomérico. Como un ejemplo, cuando el contenido de isocianato monomérico es el 30 % en peso, la suma del % en peso del isómero 4,4', el % en peso del isómero 2,4' y del % en peso del isómero 2,2' es igual al 30 % en peso.

El poli(fenilisocianato) de polimetileno a usarse en la presente invención tiene (i) un contenido de isocianato polimérico de más de o igual al 70 % en peso y (ii) un contenido de isocianato monomérico de menos de o igual al 30 % en peso. Además, la cantidad del isómero 4,4' de MDI presente es menos de o igual al 25 % en peso, la cantidad del isómero 2,4' de MDI es menos de o igual al 5 % en peso y la cantidad del isómero 2,2' es menos de o igual al 3 % en peso, con la suma de los % en peso del isómero 4,4', el isómero 2,4' y el isómero 2,2' siendo un total del 30 % en peso, es decir, el peso total del contenido de isocianato monomérico.

Los componentes reactivos isocianato adecuados a usarse como componente (B) de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno, que son reactivos con grupos isocianato y se denominan comúnmente componentes poliol. Prácticamente cualquier componente reactivo isocianato conocido por ser adecuado para la preparación de espumas de poliuretano es adecuado en el presente documento. Dichos componentes reactivos isocianato incluyen, por ejemplo, pero no se limitan a polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de polioéter, polioles de polímero, polioles de PHD, polioles de policarbonato, poliéteres de polioxialquileño, agentes de reticulado, agentes extensores de cadena.

El componente reactivo isocianato que es adecuado para producir espumas que exhiben bajas emisiones de MDI comprende (1) al menos un componente de poliol cargado o de poliol polimérico y (2) al menos un poliol iniciado con amina.

El componente de poliol cargado o de poliol polimérico comprende uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizados radicalmente libres en un poliol base. Estos polioles poliméricos se caracterizan por una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, un peso molecular de 1000 a 10 000, preferentemente de 2000 a 8500 y que tienen de un 20 a un 60 % en peso de sólidos. De acuerdo con la presente invención, se prefiere que el poliol base usado para preparar el componente de poliol polimérico no sea un poliol iniciado con amina.

El componente de poliol iniciado con amina comprende uno o más polioles iniciados con amina que tienen una funcionalidad hidroxilo de 2 a 6 y preferentemente de 2 a 4. El componente poliol iniciado con amina típicamente

tiene un peso molecular de al menos 100, preferentemente al menos 150 y más preferentemente al menos 200. El componente polioliol iniciado con amina también tiene típicamente un peso molecular de menos de o igual a 4500, preferentemente menos de o igual a 4000, preferentemente menos de 1000 y más preferentemente menos de o igual a 400. Por ejemplo, el componente polioliol iniciado con amina puede tener un peso molecular de al menos 100 a menos de o igual a 4500, preferentemente de al menos 150 o menos de o igual a 4000, más preferentemente de al menos 200 a menos de 1000 y lo más preferentemente de al menos 200 a menos de o igual a 400.

Los catalizadores adecuados para su uso como componente (C) de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, los catalizadores de amina conocidos y catalizadores metálicos que se conocen en la técnica por ser adecuados para preparar espumas de poliuretano. Dichos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, aminas bloqueadas con ácido (es decir catalizadores de acción retardada), catalizadores de gel de amina, aminas terciarias bloqueadas con ácidos orgánicos, compuestos metálicos orgánicos, especialmente compuestos de estaño, bismuto y cinc orgánicos y que incluyen aquellos que contienen azufre.

Algunos ejemplos de catalizadores de amina terciaria adecuados incluyen trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, pentametildietilentriamina y homólogos mayores, 1,4-diazabicyclo[2.2.1]octano, N-metil-N'-(dimetil-aminoetil)-piperazina, bis(dimetilaminoalquil)piperazinas, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbenzilamina, bis(N,N-dietilaminoetil)adipato, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butan-diamina, N,N-dimetil-B-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas, ésteres de bis(dialquilamino)alquilo y aminas terciarias que contienen grupos amida (preferentemente grupos formamida). Los catalizadores usados también pueden ser las bases de Mannich conocidas de aminas secundarias (tales como dimetilamina) y aldehídos (preferentemente formaldehído) o cetonas (tales como acetona) y fenoles.

Los catalizadores adecuados también incluyen aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen tietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, sus productos de reacción con óxidos de alquileo (tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno) y aminas secundarias-terciarias.

Otros catalizadores adecuados incluyen aminas bloqueadas con ácido (es decir, catalizadores de acción retardada). Los ejemplos de catalizadores de amina bloqueados con ácido incluyen el catalizador DABCO® 8154 basado en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y el catalizador DABCO® BL-17 basado en bis(N,N-dimetilaminoetil) éter (disponibles de Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.) y los catalizadores POLYCAT® SA-1, POLYCAT® SA-102 y POLYCAT® SA-610/50 basados en el catalizador de amina POLYCAT® DBU (disponibles de Air Products and Chemicals, Inc.) como se conocen y se describen, por ejemplo, en el documento de EE.UU. 5 973 099.

Los catalizadores de gel de amina bloqueada con ácido orgánico que pueden emplearse incluyen las aminas bloqueadas con ácido de trietilendiamina, N-etil o metil morfolina, N,N dimetilamina, N-etil o metil morfolina, N,N-dimetilaminoetil morfolina, N-butyl-morfolina, N,N' dimetilpiperazina, bis(dimetilamino-alquil)-piperazinas, 1,2 dimetil imidazol, dimetil ciclohexamina. El agente bloqueante puede ser un ácido carboxílico orgánico que tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente 1-2 átomos de carbono. Los ejemplos de los agentes bloqueantes incluyen ácido 2-etil-hexanoico y ácido fórmico. Cualquier relación estequiométrica puede emplearse prefiriéndose un equivalente ácido que bloquee un grupo equivalente amina. La sal de amina terciaria del ácido carboxílico orgánico puede formarse *in situ* o puede añadirse a la composición de polioliol ingredientes como una sal. Para este fin, son particularmente útiles las sales de amonio cuaternario.

Otros catalizadores de amina adecuados incluyen las aminas terciarias bloqueadas con ácido orgánico. Los ácidos carboxílicos orgánicos adecuados usados para bloquear los catalizadores de gel de amina terciaria, si se necesita proporcionar una acción retardada en el tiempo, incluyen ácidos mono- o dicarboxílicos que tienen 1-20 átomos de carbono, tales como ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, caproico, 2-etil-hexanoico, caprílico, cianoacético, pirúvico, benzoico, oxálico, malónico, succínico y maleico, prefiriéndose el ácido fórmico.

Los catalizadores de gel de acción retardada pueden bloquearse completamente o bloquearse parcialmente con un ácido carboxílico orgánico para producir una sal de amina terciaria completamente bloqueada del ácido carboxílico orgánico o una sal parcial del ácido carboxílico orgánico. La cantidad de ácido carboxílico orgánico reaccionada con el catalizador de gel de amina terciaria depende del grado que uno desee retardar la actividad catalítica de la amina terciaria.

Otros catalizadores de amina bloqueada con ácido adecuados para la presente invención incluyen aquellos descritos en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 4 219 624, 5 112 878, 5 183 583, 6 395 796, 6 432 864 y 6 525 107.

Otros catalizadores adecuados incluyen compuestos de metales orgánicos, especialmente compuestos de estaño, bismuto y cinc orgánicos. Los compuestos de estaño orgánicos adecuados incluyen aquellos que contienen azufre, tales como aquellas que contienen azufre, tales como mercáptido de estaño de dioctilo y, preferentemente, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), así como compuestos de estaño (IV), tales como dilaurato de dibutilestaño, diclorhidrato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. Los compuestos de bismuto adecuados incluyen neodecanoato de bismuto, versalato de bismuto y diversos carboxilatos de bismuto

conocidos en la técnica. Los compuestos de cinc adecuados incluyen neodecanoato de cinc y versalato de cinc. Las sales metálicas mixtas que contienen más de un metal (tales como sales de ácido carboxílico que contienen tanto cinc como bismuto) son también catalizadores adecuados.

5 Los representativos adicionales de catalizadores para usarse de acuerdo con la invención y los detalles que conciernen a su modo de acción se describen en Kunststoff Handbuch, Volumen VII, publicado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, por ejemplo, en las páginas 96-102.

10 El agente de soplado en la presente invención comprende agua. Dependiendo del tipo de espuma que ha de prepararse, la cantidad de agua variará. Cuando se preparan espumas acústicas, el % en peso de agua puede variar del 1,5 % al 10 %, preferentemente del 2,5 % al 7 %, más preferentemente del 4 al 6 % en peso, basándose en un 100 % en peso del componente (B) reactivo de isocianato.

15 De acuerdo con la presente invención, es generalmente adecuado un Índice de Isocianato de menos de 100 y preferentemente menos de o igual a 90. Por la expresión "Índice de Isocianato", también denominado comúnmente el "Índice NCO", se define como se usa en el presente documento como los equivalentes de isocianato divididos por los equivalentes totales de materiales que contienen hidrógeno reactivo de isocianato, multiplicado por 100. Se prefiere que el Índice de Isocianato sea menos que o igual a 90, más preferentemente menos de o igual a 80 y lo más preferentemente menos de o igual a 75.

20 Los sistemas reactivos de la presente invención son adecuados para la producción de espuma mezclando el componente poliisocianato con un componente reactivo de isocianato y permitiendo que los reactivos reaccionen completamente y formen una espuma. Una ventaja de la presente invención es que la reacción avanza rápidamente cuando los componentes se mezclan a temperaturas de ambiente a moderadamente elevadas, tales como de 25 °C a 45 °C, preferentemente de 30 °C a 35 °C. Esto simplifica el manejo y la aplicación de la espuma. Otra ventaja de la presente invención es que puede usarse una diversidad de equipo de mezcla y de dispersión comúnmente disponible debido a las bajas relaciones en volumen de los componentes de isocianato y polioli.

25 En aplicaciones de interés particular, los componentes mezclados de polioli e isocianato se dispensan en una parte o se ensamblan donde se desea el reforzamiento, la protección contra la corrosión, el aislamiento de sonido o la amortiguación de la vibración localizados. La formulación después se cura en el lugar, típicamente sin la adición de calor o energía adicionales para el curado. El calentamiento puede usarse, sin embargo, si se desea acelerar el curado, con la condición de que no afecte negativamente al producto final.

30 Para aplicaciones acústicas, la densidad de la espuma es menor de o igual a 61,4 kg/m<sup>3</sup> y preferentemente menos de o igual a 36,8 kg/m<sup>3</sup>. La espuma también tiene una densidad de más de o igual a 19,2 kg/m<sup>3</sup> y preferentemente mayor de o igual a 25,6 kg/m<sup>3</sup>. La densidad de la espuma puede variar entre cualquiera de estos valores superiores e inferiores, inclusive, por ejemplo, de 19,2 kg/m<sup>3</sup> a 64,1 kg/m<sup>3</sup> y preferentemente de 25,6 kg/m<sup>3</sup> a 36,8 kg/m<sup>3</sup>.

35 La espuma de la invención puede usarse en una diversidad de aplicaciones para endurecer o reforzar estructuralmente zonas a las que se aplique. Vigas de carga, pilares, paneles basculantes, railes de techo y cabezales, travesaños son ejemplos de componentes estructurales de automoción que se benefician del reforzamiento de la espuma de la presente invención. Muchos de estos componentes están huecos o definen de otra manera una cavidad. En algunos casos, la cavidad entera se rellenará por la espuma. En otras situaciones, la cavidad puede rellenarse solo parcialmente para proporcionar endurecimiento o reforzamiento aumentado en alguna zona localizada. En otros casos, la espuma de la invención se aplicará a un área donde dos miembros estructurales se encuentran con miembros estructurales horizontales.

Las espumas de poliuretano formadas a partir de los sistemas reactivos de la presente invención deben ser capaces de adherirse a una diversidad de superficies, incluyendo aquellas superficies comprendidas por uno o más metales, fibra o fibras de carbono, plásticos y/o polímeros.

45 Ya que las espumas de poliuretano preparadas a partir de los sistemas reactivos de la presente invención típicamente son espumas que rellenan cavidades, la cantidad de reactivos usada para rellenar una cavidad específica debe ser suficiente para rellenar completamente la cavidad. Hay típicamente algo de contracción que ocurre. La contracción es aceptable en la presente invención, con la condición de que la espuma preparada mantenga el contacto de superficie con la superficie que forma la cavidad. En la presente invención, esta contracción debe ser menos del 1 % en volumen, basándose en el volumen total de la cavidad.

50 Generalmente, la reactividad de los sistemas de la invención que son adecuados para espumas acústicas debe ser relativamente rápida. Esto es particularmente cierto cuando las espumas son espumas de relleno de cavidades. Más específicamente, estos sistemas deben reaccionar en menos de 20 segundos. Por otro lado, la reactividad de los sistemas para espumas estructurales no es de particular importancia.

55 Como se usa en el presente documento, la expresión peso molecular se refiere al peso molecular promedio en número (Mn) y se determina por análisis de grupo final (número de OH).

Como se usa en el presente documento, la frase emisiones de isocianato reducidas o emisiones de isocianato

disminuidas significa que el sistema de la invención exhibe una disminución en la cantidad de MDI libre en comparación con un sistema de otra manera idéntico excepto porque un componente de poli(fenilisocianato) de polimetileno o de diisocianato de difenilmetano del otro sistema no satisface los requisitos del componente isocianato requeridos por la presente invención.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente detalles para la preparación y el uso de las composiciones de la presente invención. Aquellos expertos en la materia entenderán fácilmente que las variaciones conocidas de las condiciones y los procesos de los siguientes procedimientos preparativos pueden usarse para preparar estas composiciones. Salvo que se indique de otra manera, todas las temperaturas están en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

10 **Ejemplos**

Los siguientes componentes se usaron en los ejemplos de funcionamiento de la presente invención:

15 Isocianato A: un poli(fenilisocianato) de polimetileno que tiene un contenido de grupo NCO de aproximadamente un 31,5 % y que comprende un contenido polimérico de aproximadamente un 56 % en peso y un contenido monomérico de aproximadamente un 44 % en peso, en el que el monómero está hecho de aproximadamente un 2 % en peso del isómero 2,4' y aproximadamente un 42 % en peso del isómero 4,4'.

20 Isocianato B: un poli(fenilisocianato) de polimetileno que tiene un contenido de grupo NCO de aproximadamente un 30,5 %, un contenido polimérico de aproximadamente un 70 % en peso y un contenido monomérico de aproximadamente un 30 % en peso, en el que el monómero está hecho de aproximadamente un 5 % del isómero 2,4' y aproximadamente un 25 % en peso del isómero 4,4'.

Se usó una combinación de polioliol (Combinación A de Polioliol) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 6425 y una funcionalidad promedio de 3,1 en todos los ejemplos de funcionamiento. Esta combinación comprendió al menos un polioliol polimérico que contenía aproximadamente un 43 % en peso de sólidos (es decir, SAN) y al menos un polioliol de poliéter iniciado con amina.

- 25 Se prepararon dos tipos diferentes de espuma (es decir, acústica y estructural) a partir de los isocianatos anteriores y la Combinación A de Polioliol.

Para la espuma acústica, se combinó un 4,9 % en peso de agua con un 100 % en peso de Combinación A de Polioliol. Esta mezcla se combinó después con el componente de isocianato como se muestra en la Tabla 1 en los diversos índices y se dejó reaccionar, formando de esta manera espumas acústicas.

- 30 Para la espuma estructural, se añadió aproximadamente un 0,9 % en peso de agua a un 100 % en peso de Combinación de Polioliol A. Esta mezcla se combinó después con el componente de isocianato como se muestra en la Tabla 2 en los diversos índices y se dejó reaccionar, formando de esta manera espumas estructurales.

35 Cada isocianato se mezcló con la Combinación A de Polioliol usando un equipo típico de medición de poliuretano de alta presión a las relaciones identificadas a continuación. Las presiones de mezclado fueron aproximadamente 13,79 MPa (megaPascal) (tanto para el lado A como el lado B) y las temperaturas del material de procesamiento fueron aproximadamente 35 °C.

40 La cantidad de MDI libre (es decir, el isómero 4,4'-MDI) de cada isocianato en los siguientes ejemplos se midió de acuerdo con el "Ensayo de lata de 18,93 l". El "Ensayo de lata de 18,93 l" usado fue como se describió por Brad A. Pearson en "New Low MDI Polyurethane Foam System for Acoustical Barrier Applications in the Automotive Industry" en la Noise and Vibration Conference & Exposition, Mayo 1999, SAE Technical Paper Series N.º 1999-01-1671. Se expone a continuación una descripción de este ensayo.

45 Ensayo de lata de 18,93 l: Este ensayo implicó cargar latas metálicas de 18,93 litros aproximadamente la mitad con espuma (300 gramos). El aparato de ensayo se cerró en bucle con casetes de filtro de MDI colocadas cerca del centro de la parte superior de la lata. El tiempo de monitorización se descubrió previamente que tenía un efecto directo en los valores en ppb para este tipo de ensayo. Para eliminar este factor, la masa de MDI (en mg) recogida en el filtro de 13 mm se eligió como el resultado de ensayo crítico. El espacio de cabeza de la lata se monitorizó durante 10 minutos después de dispensar la espuma.

Caudal promedio:	1,500 lpm
Tiempo de muestra:	10 minutos
Volumen de muestra:	15,00 litros
Límite de cuantificación:	0,1 µg

- 50 Usando el procedimiento de ensayo de 18,93 litros como se describe anteriormente, se midió el MDI libre a diferentes Índices de Isocianato.

## ES 2 690 820 T3

Los resultados para las Espumas Acústicas se exponen en la Tabla 1 y los resultados para las Espumas Estructurales se exponen en la Tabla 2. Los resultados de cada ejemplo en las Tablas son el promedio de 10 ejecuciones.

Tabla 1: Espuma Acústica

Índice de Isocianato (Relación de Isocianato: Combinación A de Polioliol)	µg de 4,4'-MDI a partir de la Espuma Preparada a partir de Isocianato A	µg de 4,4'-MDI a partir de la Espuma Preparada a partir de Isocianato B
60 (0,6:1,0)	< 0,1	< 0,1
80 (0,8:1,0)	0,668	0,216
100 (1,0:1,0)	1,277*	0,875*

5

Tabla 2: Espuma Estructural

Índice de Isocianato (Relación de Isocianato: Combinación A de Polioliol)	µg de 4,4'-MDI a partir de la Espuma Preparada a partir de Isocianato A	µg de 4,4'-MDI a partir de la Espuma Preparada a partir de Isocianato B
60 (0,6:1,0)	0,56	0,43
80 (0,8:1,0)	ND	1,25
100 (1,0:1,0)	16,42*	8,92*
*-comparación		

10

Es fácilmente evidente a partir de los resultados en las Tablas 1 y 2 anteriormente, que un Índice de Isocianato menor (es decir, una relación menor de isocianato a polioliol) para un sistema dado con el componente de poliisocianato actualmente requerido resulta en emisiones de MDI libre reducidas. Estos resultados también demuestran que el MDI libre que resulta de los dos componentes de isocianato a un Índice de Isocianato dado varía con el contenido de monómero del componente de isocianato.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema reactivo adecuado para la producción de una espuma de poliuretano que exhibe emisiones de isocianato disminuidas y que comprende:

5 (A) un componente de poliisocianato que comprende un poli(fenilisocianato) de polimetileno que tiene un contenido de isocianato polimérico de más de o igual al 70 % en peso y un contenido de isocianato monomérico total de menos de o igual al 30 % en peso, haciendo la suma del polimérico y del monomérico un total del 100 % en peso del poli(fenilisocianato) de polimetileno, en el que el 30 % en peso o menos de isocianato monomérico está comprendido por menos de o igual al 25 % en peso del isómero 4,4' de diisocianato de difenilmetano, menos de o igual al 5 % en peso del isómero 2,4' de diisocianato de difenilmetano y menos de o igual al 2 % en peso de isómero 2,2' de diisocianato de difenilmetano, haciendo la suma del isómero 2,2', el isómero 2,4' y el isómero 4,4' un total del 30 % en peso o menos del isocianato monomérico;

con

(B) un componente reactivo con isocianato que comprende

15 (1) al menos un poliol cargado o un poliol polimérico y  
(2) al menos un poliol iniciado con amina;  
en presencia de

(C) al menos un catalizador

y

20 (D) agua,  
en el que el índice de isocianato es menos de 100 y la espuma de poliuretano es una espuma acústica que tiene una densidad de 19,2 a 64,1 kg/m<sup>3</sup>.

2. El sistema reactivo de la reivindicación 1, en el que el índice de isocianato es menos de o igual a 90.

3. El sistema reactivo de la reivindicación 1, en el que el índice de isocianato es menos de o igual a 80.

25 4. Un procedimiento de fabricación de una espuma de poliuretano que exhibe emisiones de isocianato reducidas, que comprende hacer reaccionar:

30 (A) un componente de poliisocianato que comprende un poli(fenilisocianato) de polimetileno que tiene un contenido de isocianato polimérico de más de o igual al 70 % en peso y un contenido de isocianato monomérico total de menos de o igual al 30 % en peso, haciendo la suma del polimérico y del monomérico un total del 100 % en peso del poli(fenilisocianato) de polimetileno, en el que el 30 % en peso o menos de isocianato monomérico está comprendido por menos de o igual al 25 % en peso del isómero 4,4' de diisocianato de difenilmetano, menos de o igual al 5 % en peso del isómero 2,4' de diisocianato de difenilmetano y menos de o igual al 2 % en peso de isómero 2,2' de diisocianato de difenilmetano, haciendo la suma del isómero 2,2', el isómero 2,4' y el isómero 4,4' un total del 30 % en peso o menos del isocianato monomérico;

con

35 (B) un componente reactivo con isocianato que comprende

(1) al menos un poliol cargado o un poliol polimérico y  
(2) al menos un poliol iniciado con amina;  
en presencia de

(C) al menos un catalizador

y

40 (D) agua,  
en el que el índice de isocianato es menos de 100 y la espuma de poliuretano es una espuma acústica que tiene una densidad de 19,2 a 64,1 kg/m<sup>3</sup>.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el índice de isocianato es menos de o igual a 90.

45 6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el índice de isocianato es menos de o igual a 80.