(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 805 424**

(51) Int. CI.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2017 PCT/US2017/021350**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17172312**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2017 E 17712619 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3436494**

(54) Título: **Espuma de poliuretano semirrígida y procedimiento para fabricarla**

(30) Prioridad:

29.03.2016 US 201662314508 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2021

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

EL-KHATIB, ALI J.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Espuma de poliuretano semirrígida y procedimiento para fabricarla

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición y procedimiento para fabricar espuma de poliuretano semirrígida a temperatura ambiente. Dichas espumas son particularmente apropiadas para la gestión del sonido y la vibración en vehículos de motor.

Antecedentes de la invención

La gestión del ruido y la vibración es un problema importante para los fabricantes de vehículos, ya que el ruido de la cabina es un factor importante en la experiencia de confort de los pasajeros de automóviles. Por lo tanto, las medidas de reducción de ruido y vibraciones se incorporan habitualmente en los vehículos de motor. Estas medidas de reducción a menudo utilizan espumas de poliuretano.

En general, hay dos tipos de espumas de poliuretano: flexibles y rígidas. En general, las espumas flexibles tienen estructuras celulares abiertas y un poliuretano flexible (por ejemplo, usa un polialcohol de baja funcionalidad; alto peso molecular) que les permite deformarse elásticamente. En general, cuando se fabrica una espuma de poliuretano flexible, se usa agua en el lado del polialcohol como agente de expansión. El agua reacciona con el isocianato produciendo dióxido de carbono que espuma el poliuretano a medida que reaccionan el isocianato y el polialcohol.

Para aplicaciones de automoción que requieren rigidez, refuerzo y/o reducción de NVH (ruido, vibración y aspereza) en un vehículo, se prefiere la espuma rígida de poliuretano. La espuma rígida de poliuretano se basa en la polimerización de poliéter y/o poliesterpolialcoholes con isocianatos en presencia de agua que actúa como agente de expansión. Estos sistemas generalmente contienen componentes adicionales como reticuladores, extensores de cadena, tensioactivos, reguladores celulares, estabilizadores, antioxidantes, aditivos retardantes de la llama, cargas y típicamente catalizadores tales como aminas terciarias y sales organometálicas. Los niveles de los catalizadores en la formulación de poliuretano se ajustan durante el procedimiento de fabricación de la espuma para optimizar el procesado, así como las propiedades finales de la espuma, tales como la estructura celular, la densidad, la dureza, la resistencia, el flujo de aire, la elongación, la resistencia al desgarro, el envejecimiento y las características de emisión.

Las espumas rígidas generalmente tienen una estructura celular sustancialmente cerrada que esencialmente no se deforma elásticamente (es decir, cuando una espuma rígida se deforma, se deforma permanentemente). Para proporcionar rigidez, las espumas rígidas de poliuretano, típicamente, se forman usando un polialcohol de menor peso molecular que el usado para fabricar una espuma flexible y también un polialcohol de reticulación. En general, el polialcohol de reticulación tiene (1) una funcionalidad hidroxilo de más de 3 a 8 (es decir, típicamente más de 3 a 8 grupos hidroxilo / molécula que pueden reaccionar con el isocianato), (2) un peso molecular medio de 300 a 800 y alta viscosidad de 3000 a 20000 centipoise. Los polialcoholes de reticulación se añaden típicamente para incrementar la densidad de reticulación para formar una espuma rígida de resistencia y rigidez adecuadas.

Desafortunadamente, el uso de polialcoholes de reticulación de alta viscosidad generalmente eleva sustancialmente la viscosidad del lado del polialcohol. La viscosidad incrementada del lado del polialcohol típicamente hace que sea difícil lograr una mezcla eficiente con el lado de isocianato de baja viscosidad, especialmente a temperatura ambiente, dando como resultado espumas rígidas no homogéneas. Históricamente, se han usado compuestos orgánicos volátiles líquidos de baja viscosidad (es decir, agentes de expansión líquidos añadidos tales como hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados) para reducir la viscosidad. Sin embargo, esto da como resultado emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) cuando se fabrica la espuma. Alternativamente, se emplea un procedimiento que requiere control de temperatura para que la viscosidad del lado del polialcohol esté dentro de un intervalo viable. Sin embargo, tales procedimientos añaden costes y complejidad adicionales para producir la espuma de poliuretano, véase el documento WO 2011/066095.

El documento US 2013/0184368 se refiere a un procedimiento para fabricar espuma de poliuretano flexible de baja densidad y alta resiliencia que tiene bajas emisiones de compuestos orgánicos y tiempos de desmoldeo reducidos. El documento JP H10 316733 se refiere a polimetilenpolifenilpoliisocianato (MDI polimérico) que contiene por lo menos 45% en peso de MDI de bajo punto de fusión y 6-15% en peso de carbodiimida.

Sería deseable proporcionar una composición para producir espuma de poliuretano que se procese a temperatura ambiente útil para aplicaciones que requieren rigidez, refuerzo y/o reducción de ruido, vibración y aspereza.

Breve sumario de la invención

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona tal procedimiento para formar una espuma de poliuretano semirrígida útil para aplicaciones que requieren rigidez, refuerzo y/o reducción de ruido, vibración y aspereza, que comprende el producto de reacción de: (a) un lado A que comprende (i) de 65 a 85% en peso de una

mezcla de MDI polimérico, preferentemente con un intervalo de NCO de 18 a 25%, (ii) de 10 a 35% en peso de un plastificante, (iii) de 0.2 a 1.5% en peso de un primer agente tensioactivo del lado A, preferentemente un agente tensioactivo de organosilicona, y opcionalmente (iv) de 0.2 a 1.5% en peso de un segundo agente tensioactivo diferente del primer agente tensioactivo, preferentemente un agente tensioactivo de organosilicona, en el que los porcentajes en peso del lado A están basados en el peso total del lado A, y (b) un lado B que comprende: (i) del 10 al 40% en peso de un copolímero de polialcohol que contiene por lo menos el 40% de sólidos, (ii) del 10 al 40% en peso de un polieterpolialcohol que tiene una funcionalidad igual o mayor que 3, (iii) de 10 a 25% en peso de un polialcohol aromático autocatalítico, (iv) del 1 al 10% en peso de un catalizador de amina terciaria, (v) del 0.5 al 2% en peso de un primer tensioactivo del lado B, (vi) del 5 al 15% en peso de agua, y opcionalmente (vii) un reticulador, preferentemente del 2 al 6% en peso, en el que los porcentajes en peso del lado B están basados en el peso total del lado B, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de: (A) formar una mezcla reactiva mezclando dicho lado A y dicho lado B a 54.4ºC (130ºF) o inferior, preferentemente a temperatura ambiente, en una relación, (lado A):(lado B) de 1:1 a 5:1 en volumen; y (B) someter la mezcla reactiva resultante a condiciones suficientes para curar la mezcla reactiva para formar una espuma de poliuretano semirrígida.

En una realización de la presente invención, la composición de espuma preparada por el procedimiento descrito aquí anteriormente se usa en una aplicación de absorción de ruido y vibración en automóviles.

Sumario detallado de la invención

El procedimiento según la presente invención pone en contacto (a) un lado A que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en (i) un isocianato orgánico, preferentemente MDI; (ii) un plastificante; y (iii) un tensioactivo con (b) un lado B que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en una mezcla de polialcohol que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en (i) un copolímero de polialcohol, (ii) un polieterpolialcohol terciario, y (iii) polialcohol autocatalítico; (iv) un catalizador de amina terciaria; (v) por lo menos un tensioactivo; (vi) agua, y opcionalmente (vii) un reticulador. El lado A se mezcla, preferentemente a temperatura ambiente, con el lado B para formar (c) una mezcla reactiva. La mezcla reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para curar la mezcla reactiva para formar una espuma de poliuretano semirrígida.

La espuma de poliuretano semirrígida es una espuma sustancialmente rígida que generalmente tiene una estructura celular sustancialmente cerrada que esencialmente no se deforma elásticamente (es decir, cualquier deformación de la espuma tiende a ser permanente). En general, estos materiales no tienen la capacidad de resistir la deformación permanente después de compresiones repetidas superiores al 50%. Tal resistencia a la deformación permanente del conjunto de deformación no ha sido una característica de los materiales de espuma de poliuretano, pero para la mayoría de los propósitos, en los que el material no está sujeto a compresión repetida, esto no ha planteado ningún problema. Las espumas semirrígidas tienen un carácter más rígido y no se recuperan al 100% después de la deformación. Típicamente, estos sistemas de espuma tienen una alta capacidad para el área de aplicación de absorción de energía que incluyen impacto lateral, impacto en la cabeza y parachoques. Los niveles de polialcohol copolimérico y reticulador generalmente se incrementan para maximizar la aspereza de la espuma y las características de disipación de energía.

Los isocianatos orgánicos apropiados (a) (i) para uso en la composición y el procedimiento de la presente invención incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica para la preparación de espumas de poliuretano, como isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y, preferentemente, aromáticos, tales como diisocianato de tolueno en forma de sus isómeros 2,4 y 2,6 y sus mezclas (TDI) y diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2 y 4,4' y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de 2 conocidas en la técnica como MDI polimérico o “en bruto” (polimetileno-polifenileno-poliisocianatos), las variantes conocidas de MDI que comprenden uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina y/o grupos isocianurato.

Preferentemente, el valor de NCO para el MDI es igual o mayor que 10 por ciento, preferentemente igual o mayor que 15 por ciento, y más preferentemente igual o mayor que 18 por ciento. Preferentemente, el valor de NCO para el MDI es igual o inferior al 33 por ciento, preferentemente igual o inferior al 29 por ciento, más preferentemente igual o inferior al 18 por ciento.

Preferentemente, el MDI monomérico, el MDI en bruto, el MDI polimérico, combinaciones de los mismos y/o variantes líquidas de los mismos se obtienen mediante la introducción de grupos uretonimina y/o carbodiimida en dichos poliisocianatos, tal como un poliisocianato modificado con carbodiimida y/o uretonimina que tiene un valor de NCO de 18 a 25 por ciento e incluye del 1 al 45 por ciento en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano en forma de un monómero y/o un producto de carbodiimidización del mismo. Para una buena descripción de tales poliisocianatos modificados con carbodiimida y/o uretonimina, véase el documento USP 6,765,034.

En la presente invención, el componente de isocianato orgánico puede incluir uno o más poliisocianatos orgánicos, además de y/o en lugar de MDI monomérico según sea necesario, siempre que otros compuestos de poliisocianato no tengan influencias adversas en el rendimiento de las propiedades de amortiguación acústica deseadas de la espuma de poliuretano semirrígida. Los ejemplos típicos de tales otros compuestos de poliisocianato incluyen prepolímeros con isocianato terminal que se forman por una reacción entre por lo menos uno de los compuestos del

MDI monomérico indicado anteriormente, y compuestos de hidrógeno activo apropiados. Para mejorar la conformabilidad y otras características de la espuma obtenida, los otros compuestos de poliisocianato se pueden seleccionar de isocianatos orgánicos tales como diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de isofolona (IPDI) y diisocianatos de xileno (XDI), y modificaciones de los mismos. Estos isocianatos se pueden usar en combinaciones de dos o más tipos. Lo más preferentemente se usan poliisocianatos que tienen una funcionalidad isocianato media de 2.1 a 3.0 y preferentemente de 2.2 a 2.8.

El MDI (a) (i) está presente en el lado A en una cantidad igual o superior al 65 por ciento en peso, basado en el peso total del lado A. El MDI está presente en el lado A en una cantidad igual o inferior al 85 por ciento en peso, en función del peso total del lado A.

El lado A comprende por lo menos un plastificante (a) (ii). Los plastificantes apropiados son varios compuestos de éster carboxílico, tales como ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisononilo, ftalato de bis(n-butilo), ftalato de butilbencilo, ftalato de diisodilo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-hexilo, trimelitato de trimetilo, trimelitato de tri-(2-etilhexilo), trimelitato de tri-(n-octilo, n-decilo), trimelitato de tri-(heptilo, nonilo), trimelitato de n-octilo, adipato de bis(2-etilhexilo), adipato de dimetilo, adipato de monometilo, adipato de dioctilo, sebacato de dibutilo, maleato de dibutilo, maleato de diisobutilo, varios ésteres de benzoato, varios aceites vegetales y aceites vegetales modificados (tales como aceites vegetales epoxidados, varias sulfonamidas tales como n-etiltoluenosulfonamida, n-(2-hidroxipropil)bencenosulfonamida y N-(n-butil)bencenosulfonamida (DOA), varios ésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo y fosfato de tributilo, ésteres de glicol tales como dihexanoato de trietilenglicol y diheptanoato de tetraetilenglicol, polímeros de polibuteno, varios monoglicéridos acetilados, citratos de alquilo tales como citrato de trietilo, citrato de acetiltrietilo, citrato de tributilo, citrato de trioctilo, citrato de acetiltrioctilo, citrato de acetiltrihexilo y citrato de butiriltrihexilo; éster fenílico de ácido alquilsulfónico y diésteres de dicarboxilato de 1,2-ciclohexano tales como éster diisononílico de 1,2-ciclohexano.

El plastificante (a) (ii) está presente en el lado A en una cantidad igual o mayor que 10 por ciento en peso, preferentemente igual o mayor que 12 por ciento en peso, y más preferentemente igual o mayor que 15 por ciento en peso, basado en el peso total del lado A. El plastificante está presente en el lado A en una cantidad igual o inferior al 35 por ciento en peso, preferentemente igual o inferior al 30 por ciento en peso, y más preferentemente igual o inferior al 25 por ciento en peso, basado en el peso total del lado A

El lado A comprende por lo menos un tensioactivo (a) (iii). Se incluye preferentemente un tensioactivo en la formulación de espuma para ayudar a estabilizar la espuma a medida que se expande y cura. Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes tales como los preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y a continuación óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas y éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga. También se pueden usar tensioactivos iónicos tales como sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato ácido de alquilo de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos y ácidos alquilarilsulfónicos. Se prefieren los tensioactivos preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y a continuación óxido de etileno al propilenglicol, al igual que las organosiliconas sólidas o líquidas. Los ejemplos de tensioactivos de organosilicona útiles incluyen copolímeros de polisiloxano/poliéter disponibles comercialmente tales como TEGOSTAB™ B-8729, B-8404, B-8870 y B-8719LF disponibles de Goldschmidt Chemical Corp., DABCO™ DC-198 disponible de Air Products, y tensioactivo NIAX™ L2171 de Momentive Performance Materials. Las organosiliconas líquidas no hidrolizables son más preferidas. El tensioactivo está típicamente presente en una cantidad igual o mayor que 0.2 por ciento en peso, y más preferentemente igual o mayor que 0.5 por ciento en peso basado en el peso total del lado A. El tensioactivo está típicamente presente en una cantidad igual o inferior al 1.5 por ciento en peso, y más preferentemente igual o inferior al 1 por ciento en peso basado en el peso total del lado A.

El lado B comprende una mezcla de polialcohol que comprende (b) (i) un copolímero de polialcohol, (b) (ii) un polieterpolialcohol terciario y (b) (iii) un polialcohol aromático autocatalítico. Los polialcoholes modificados, a menudo denominados "polialcoholes copoliméricos" se han descrito completamente en la técnica anterior e incluyen productos obtenidos mediante la polimerización in situ de uno o más monómeros de vinilo, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo, en polialcoholes poliméricos, por ejemplo, polieterpolialcoholes, o por la reacción in situ entre un poliisocianato y un compuesto amino- o hidroxi-funcional, como la trietanolamina, en un polialcohol polimérico.

Los polialcoholes modificados con polímeros que son particularmente interesantes según la invención son productos obtenidos por polimerización in situ de estireno y/o acrilonitrilo en polioxietilenopolioxipropilenopolialcoholes y productos obtenidos por reacción in situ entre un poliisocianato y un compuesto amino- o hidroxi-funcional (tales como trietanolamina) en un polioxietilenopolioxipropilenopolialcohol.

Los polioxialquilenopolialcoholes que contienen de 5 a 50 por ciento de polímero disperso son particularmente útiles. Se prefieren tamaños de partícula del polímero disperso de menos de 50 µm (micrómetros). También se pueden usar mezclas de tales componentes reactivos con isocianato. Lo más preferentemente, se usan polialcoholes que no comprenden átomos de nitrógeno primarios, secundarios o terciarios.

El polialcohol copolimérico está típicamente presente en el lado B en una cantidad igual o mayor que 10 por ciento en peso, y más preferentemente igual o mayor que 15 por ciento en peso basado en el peso total del lado B. El

polialcohol copolimérico está típicamente presente en el lado B en una cantidad igual o inferior al 40 por ciento en peso, y más preferentemente igual o inferior al 30 por ciento en peso basado en el peso total del lado B.

La mezcla de polialcohol comprende un polieterpolialcohol (b) (ii). Los polieterpolialcoholes apropiados se han descrito completamente en la técnica anterior e incluyen productos de reacción de óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores que tienen una funcionalidad de 3 a 8 y un número de hidroxilo medio preferentemente de alrededor de 100 a 850, más preferentemente de alrededor de 200 a 750, y más preferentemente de 200 a 650. De particular importancia para la preparación de las espumas de poliuretano semirrígidas de la presente invención son los polieterpolialcoholes y las mezclas de polialcohol que tienen una funcionalidad igual o mayor que 3 e igual o inferior a 8. El polialcohol o los polialcoholes pueden tener una viscosidad a 25ºC de por lo menos alrededor de 500 cP, medida según la ASTM D455. En algunas realizaciones, puede ser preferible una viscosidad más alta, de por lo menos alrededor de 2000 cP. Preferentemente, el polialcohol o los polialcoholes tienen un peso molecular medio de 100 a 10000, más preferentemente de 200 a 5000.

Los iniciadores apropiados para la presente invención incluyen: polialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, tolilendiamina, diaminodifenilmetano y polimetilenpolifenilenpoliaminas; y aminoalcoholes, por ejemplo, etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polialcoholes apropiados incluyen poliésteres obtenidos por condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polialcoholes de mayor funcionalidad con ácidos policarboxílicos. Otros polialcoholes apropiados adicionales incluyen politioéteres, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos terminados en hidroxilo. Componentes reactivos con isocianato aún más apropiados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y los otros iniciadores mencionados anteriormente. También se pueden usar mezclas de tales componentes reactivos con isocianato. Lo más preferentemente, se usan polialcoholes que no comprenden átomos de nitrógeno primarios, secundarios o terciarios.

De particular importancia para la preparación de las espumas de poliuretano semirrígidas de la presente invención son los polieterpolialcoholes y las mezclas de polialcohol que tienen un número de hidroxilo igual o mayor que 50, preferentemente igual o mayor que 80, más preferentemente igual o mayor que 100. El número de hidroxilo indica el número de grupos hidroxilo reactivos disponibles para la reacción. Se expresa como una cantidad de miligramos de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilo de un gramo de polialcohol. De particular importancia para la preparación de las espumas de polímero basado en isocianato semirrígidas de la presente invención son los polialcoholes y las mezclas de polialcohol que tienen un número de hidroxilo igual o inferior a 1200, preferentemente igual o inferior a 1000, más preferentemente igual o inferior a 800.

De particular importancia para la preparación de las espumas semirrígidas son los productos de reacción de óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores que contienen de 2 a 8, preferentemente de 3 a 8 átomos de hidrógeno activo por molécula. Los iniciadores apropiados incluyen: polialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol y sorbitol; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, tolilendiamina, diaminodifenilmetano y polimetilenpolifenilenpoliaminas; y aminoalcoholes, por ejemplo, etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polialcoholes apropiados incluyen poliésteres obtenidos por condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polialcoholes de mayor funcionalidad con ácidos policarboxílicos. Otros polialcoholes apropiados adicionales incluyen politioéteres terminados en hidroxilo, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos. Los polialcoholes preferidos son los polieterpolialcoholes que comprenden unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y lo más preferentemente polioxietilenpolioxipropilenpolialcoholes que tienen un contenido de oxietileno de por lo menos 10 por ciento y preferentemente de 10 a 85 por ciento en peso. Un componente reactivo con isocianato preferido comprende un polieterpolialcohol terminado en óxido de etileno.

La mezcla de polialcohol comprende además (b) (iii) un compuesto de polialcohol autocatalítico. El compuesto de polialcohol autocatalítico es un polialcohol que contiene por lo menos un grupo amina terciaria que tiene una funcionalidad de 1 a 8, preferentemente de 2 a 8, más preferentemente de 2 a 6, y un número de hidroxilo de 15 a 200. Los polieterpolialcoholes basados en amina aromática que se pueden usar en la invención incluyen los preparados de una amina aromática que reacciona con uno o más óxidos de alquileno. Los polieterpolialcoholes basados en aminas aromáticas útiles incluyen los basados en 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendiamina; 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluendiamina (TDA); 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano (DADPM); y/o iniciadores de polifenil-polimetilen-poliamina. Los polialcoholes de amina aromática alcoxilada pueden contener productos de alcoxilación derivados de otros ingredientes en la mezcla iniciadora. En la mayoría de los casos contienen productos de alcoxilación de dialcoholes y trialcoholes de bajo peso molecular, como dietilenglicol, glicerina y/o agua. Además, el polieterpolialcohol basado en una amina aromática puede contener dialcoholes y trialcoholes de bajo peso molecular tales como dietilenglicol, dipropilenglicol y/o glicerina. Los polieterpolialcoholes basados en aminas aromáticas tales como los polieterpolialcoholes basados en TDA y los diaminodifenilmetano o los polieterpolialcoholes basados en polimetilenpolifenilenpoliamina (DADPM) se han descrito como compuestos reactivos con isocianato apropiados para espumas de poliuretano rígidas (véase, por ejemplo, los documentos EP 421269; 617068 y 708127; WO 94/25514 y USP 5523333; 5523332; y 5523334)

Los polieterpolialcoholes basados en TDA para uso en la presente invención generalmente tienen números de OH en el intervalo de alrededor de 350 a alrededor de 810, preferentemente de alrededor de 350 a alrededor de 470 mg de KOH/g, más preferentemente de alrededor de 350 a alrededor de 430 mg de KOH/g y tienen funcionalidades en el intervalo de alrededor de 3.7 a alrededor de 4.0, preferentemente alrededor de 3.9. El peso molecular generalmente está entre alrededor de 280 y alrededor de 640 g/mol. Los polieterpolialcoholes basados en TDA que tienen este intervalo de funcionalidades y valores de OH son bien conocidos en la técnica. Los polieterpolialcoholes basados en TDA que se pueden usar en la presente invención se obtienen mediante la adición de óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno a uno o más de los diversos isómeros de toluendiamina tales como 2,4-, 2,6-, 2,3- y 3,4-TDA. Preferentemente se usa 2,3- y/o 3,4-TDA (orto-TDA o TDA vecinal) como iniciador con hasta 25% en peso del iniciador total de meta-TDA (2,4- y/o 2,6-TDA). El TDA vecinal es un isómero puro o una mezcla de los mismos, que contiene preferentemente de alrededor de 20 a alrededor de 80% en peso de 2,3-TDA y de alrededor de 80 a alrededor de 20% en peso de 3,4-TDA. Otros co-iniciadores se pueden usar adicionalmente en una cantidad de hasta alrededor de 60% en peso del iniciador total, preferentemente entre alrededor de 5 y alrededor de 10% en peso.

El compuesto de polialcohol autocatalítico (b) (iii) está presente en el lado B en una cantidad igual o mayor que 10 por ciento en peso, y más preferentemente igual o mayor que 12 por ciento en peso basado en el peso total del lado B. El compuesto de polialcohol autocatalítico (b) (iii) está presente en el lado B en una cantidad igual o inferior al 25 por ciento en peso, y más preferentemente igual o inferior al 20 por ciento en peso basado en el peso total del lado B.

El lado B comprende por lo menos un catalizador de amina terciaria (b) (iv), que se puede seleccionar de cualquier amina terciaria efectiva. Dichas selecciones pueden incluir típicamente las N-alquilmorfolinas, N-alquilalcanolaminas, aminoalcoholes, N,N-dialquilciclohexilaminas, alquilaminas en las que los grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, butilo y sus formas isoméricas, y aminas heterocíclicas. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen 1-metilimidazol, trietilendiamina, tetrametiletilendiamina, bis(2-dimetil-aminoetil)éter, trietanolamina, trietilamina, tripropilamina, triisoprilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etilmorfolina, metiltrietilendiamina, N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-sim-hexahidrotriazina y combinaciones de los mismos. Un grupo preferido de aminas terciarias comprende 1-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etilbutildiisopropilamina, trietilendiamina, trietilamina, triisopropilamina y combinaciones de los mismos.

El catalizador de amina terciaria puede ser cualquier compuesto que posea actividad catalítica para la reacción entre un polialcohol y un poliisocianato orgánico y por lo menos un grupo amina terciaria. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobiciclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)-éter, bis(2-dimetilaminoetil)-éter, morfolina, 4,4'-bis(oxidi-2,1-etanodiilo), trietilendiamina, pentametildietilentriamina, dimetilciclohexilamina, N-acetil-N,N-dimetilamina, N-coco-morfolina, N,N-dimetilaminometil-N-metiletanolamina, (N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil)-bis(aminoetil)-éter, N,N-bis(3-dimetil-aminopropil)-N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)amino-etoxietanol, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, 1,8-diazabiciclo-5,4,0-undeceno-7,N,N-dimorfolinodietil-éter, N-metilimidazol, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilamino-bis(propilamina), (dimetilaminoetoxietil)-(dimetilaminaetil)-éter, tris(dimetilaminopropil)amina, diciclohexilmetilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilenpiperidina y metilhidroxietilpiperazina.

Los catalizadores se usan en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso, preferentemente de 2 a 6 por ciento en peso basado en el peso total del lado B.

Opcionalmente, el lado B comprende un reticulador (b) (v), que se usa preferentemente, en una cantidad de 2 por ciento en peso hasta 6 por ciento en peso basado en el peso total del lado B. El reticulador contiene por lo menos tres grupos reactivos con isocianato por molécula y tiene un peso equivalente, por grupo reactivo con isocianato, de 30 a alrededor de 125 y preferentemente de 30 a 75. Los aminoalcoholes tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina son los tipos preferidos, aunque también se pueden usar compuestos tales como glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol.

El lado B comprende por lo menos un tensioactivo (b) (v) y se puede seleccionar de uno o más de los tensioactivos descritos aquí anteriormente. El tensioactivo del lado B (b) (v) puede ser el mismo o diferente del uno o más tensioactivos del lado A (a) (iii). El tensioactivo está típicamente presente en una cantidad igual o mayor que 0.5 por ciento en peso basado en el peso total del lado B. El tensioactivo está presente en una cantidad igual o inferior al 2 por ciento en peso, preferentemente igual o inferior al 1.5 por ciento en peso, y más preferentemente igual o inferior al 1 por ciento en peso basado en el peso total del lado B.

El lado B comprende además agua (b) (vii) como agente de expansión, en una cantidad de 5 a 15 por ciento en peso basado en el peso del lado B.

El lado A y/o el lado B pueden tener uno o más tipos adicionales de otros materiales, que pueden ser útiles en el procedimiento de fabricación particular que se usa o para impartir las características deseadas a la espuma resultante. Estos incluyen, por ejemplo, catalizadores, agentes de expansión, abridores de celda, tensioactivos,

reticuladores, extensores de cadena, cargas, colorantes, retardantes del fuego, pigmentos, agentes antiestáticos, fibras de refuerzo, antioxidantes, conservantes y eliminadores de ácidos. La formulación de espuma de poliuretano semirrígida puede contener uno o más catalizadores diferentes, además del catalizador de amina terciaria mencionado anteriormente. De particular interés entre estos son los carboxilatos de estaño y los compuestos de estaño tetravalente. Los ejemplos de estos incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercapturo de dibutilestaño, dialquilmercaptoácidos de dialquilestaño, óxido de dibutilestaño, dimercapturo de dimetilestaño y diisooctilmercaptoacetato de dimetilestaño.

Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador usada puede ser del 0.0015 al 5% en peso, preferentemente del 0.01 al 1% en peso basado en el peso total del lado B. Los catalizadores organometálicos se usan típicamente en cantidades hacia el extremo inferior de estos intervalos.

Para fabricar la espuma polimérica basada en isocianato semirrígida de la presente invención, se prepara una formulación reactiva, dicha formulación reactiva comprende: un lado A que comprende un (a) (i) un isocianato orgánico, preferentemente MDI; (a) (ii) un plastificante; (a) (iii) por lo menos un tensioactivo, y opcionalmente (a) (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un abridor de celdas, un reticulador, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante y/o un eliminador de ácidos. El lado B comprende una mezcla de polialcohol que comprende (b) (i) un copolímero de polialcohol, (b) (ii) un polieterpolialcohol con una funcionalidad igual o mayor que 3 y (b) (iii) un polialcohol autocatalítico; y (b) (iv) un catalizador de amina terciaria; (b) (v) por lo menos un tensioactivo; (vi) agua, y opcionalmente (b) (vii) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un abridor de celdas, un reticulador, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante y/o un eliminador de ácidos. El lado A y el lado B se mezclan conjuntamente a 54.4ºC (130ºF) o menos, preferentemente a temperatura ambiente (de 21.1ºC a 48.9ºC (de 70ºF a 120ºF)) en la proporción deseada, formando la formulación reactiva que, cuando se mezcla, permite que ocurra la reacción espumante. La relación lado A:lado B es 1:1 a 5:1, más preferentemente 2:1 en volumen. La premezcla de polialcohol (lado B) y el componente de poliisocianato orgánico (lado A) se mezclan conjuntamente mediante cualquier equipo de espumado de uretano conocido. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma de polímero semirrígida basada en isocianato. La premezcla de polialcohol (lado B) y el componente de poliisocianato orgánico (lado A) se mezclan con cualquier equipo de espumado de uretano conocido. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma de poliuretano semirrígida.

La espuma polimérica semirrígida basada en isocianato de la presente invención se puede usar apropiadamente para aislar una superficie o un cerramiento aplicando directamente a la superficie o cerramiento o aplicando un panel aislante que comprende la presente espuma. Tales aplicaciones incluyen cualquier superficie aislante o cerramiento, como casas, tejados, edificios, refrigeradores, congeladores, con la espuma de poliuretano de la presente invención se puede formar una pluralidad de partículas de espuma discretas para aplicaciones convencionales de relleno y amortiguación de relleno suelto y envase, o se pueden moler en fragmentos para usar como aislamiento soplado.

El método y las espumas de poliuretano semirrígidas producidas según la presente invención se pueden usar en cualquier aplicación apropiada, tal como las conocidas en la técnica, incluidas las aplicaciones que implican, por ejemplo, aplicaciones automotrices que requieren rigidez, refuerzo, reducción de NVH (ruido, vibración y aspereza) en un vehículo.

Ejemplos

Los ejemplos comparativos A y B y los ejemplos 1 a 3 comprenden una mezcla de polialcohol formulada que reaccionó con un MDI polimérico. El MDI polimérico tiene un contenido de isocianato de alrededor de 30.4% en peso. La mezcla de polialcohol y el MDI polimérico se mezclan en una máquina dispensadora de poliuretano. Esta máquina dispensadora es una máquina estándar que está disponible en el mercado, por ejemplo, de proveedores de equipos como Graco y Cannon.

La máquina dispensadora es capaz de mezclar el sistema en la relación dada. La relación es controlada por el tamaño de la bomba/motor. Esta temperatura de dispensación del material está en el intervalo de 37.8 a 54.4 ºC (de 100 a 130ºF) y se prefiere a 46.1 ºC (115ºF) para ambos lados. La presión de dispensación a la temperatura del material de 46.1 ºC (115ºF); la presión está en el intervalo 3.45-5.17 MPa (500-750 psi). El caudal de dispensación de material está en el intervalo de 65-95 g/s en la cabeza de mezcla.

La relación de mezcla de isocianato:polialcohol en volumen para cada uno de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos A y B se enumeran en la Tabla 1.

Para el Ejemplo Comparativo A y B y los Ejemplos 1 a 3, el lado A formulado (que comprende isocianato y otros aditivos) y el lado B (mezcla de polialcohol que comprende polialcoholes y otros aditivos) se prepara a partir de los siguientes componentes. Las cantidades se dan como % en peso basado en el peso total del lado A o del lado B, respectivamente. En la tabla 1:

"Polialcohol-1" es un poliesterpolialcohol basado en dietilenglicol-anhídrido ftálico con un peso equivalente de 1954 disponible como STEPANOL™ CP 3152 Polyol de Stephan Company;

"Polialcohol-2" es un dialcohol homopolímero de Mw nominal de 425 con un número de OH de 265 mg de KOH/g disponible como VORANOL 220-260 Polyol de The Dow Chemical Company;

"Polialcohol-3" es un polieterpolialcohol injertado que contiene 40% en peso de estireno copolimerizado y sólidos de acrilonitrilo y un número de OH de 22 mg KOH/g disponible como SPECFLEX™ NC-701 Polyol de The Dow Chemical Company;

"Polialcohol-4" es un trialcohol terminado en EO de Mw nominal 4800 con un numero de OH de 34 mg KOH/g disponible como VORANOL 4701 Polyol de The Dow Chemical Company;

"Polialcohol-5" es un polieterpolialcohol iniciado con glicerina/sacarosa 4.5 funcional de Mw nominal 724 con un número de OH de 360 KOH/g disponible como VORANOL 360 Polyol de Dow Chemical Company;

"Polialcohol-6" es un polieterpolialcohol iniciado con amina aromática 4 funcional de Mw nominal 575 con un número de OH de 391 KOH/g disponible como VORANOL 391 Polyol de The Dow Chemical Company;

"SPI 847" es un catalizador de amina terciaria de bis(2-dietilaminoetil)-éter disponible de Specialty Products;

"T-403" es un reticulador de triamina preparado por la reacción de PO con un iniciador de trialcohol, seguido de la aminación de los grupos hidroxilo terminales disponibles de Huntsman como JEFFAMINE™ T 403;

"TEGOSTAB™ B 8404" es un tensioactivo de polisilicona usado en espumas rígidas de poliuretano disponibles de Evonik Industries / Goldschmidt Chemical Corporation;

"Olor" es un neutralizador de amina para reducir el olor;

"MDI" es un MDI polimérico 3.2 funcional con 30.4% de NCO y un peso equivalente de isocianato de 138 disponible como PAPI™ 20 Isocyanate de The Dow Chemical Company;

"DINP" es ftalato de diisononilo;

"TEGOSTAB B 8870" es un tensioactivo de polisilicona usado en espumas de poliuretano rígidas disponibles de Evonik Industries / Goldschmidt Chemical Corporation;

"DABCO DC-198" es un tensioactivo de copolímero de silicona y glicol de alta eficiencia disponible de Air Products.

La adsorción de agua se determina de la siguiente manera:

1. Prepare una sección de caja de 100 mm cuadrados por 300 mm de largo a partir de paneles de metal revestido electrónicamente.

2. Rellene los paneles con espuma de 100-150 g, permita un curado de 24 horas a temperatura ambiente.

3. Determine el peso de la espuma sin metal y registre.

4. Exponga el conjunto a 38ºC, 100% HR durante 10 días.

5. Retire y acondicione a 23ºC, 50% HR durante 24 horas y determine el peso de la espuma.

Adsorción de agua = (Peso de la espuma húmeda-Peso de la espuma seca)/peso de la espuma seca) x 100

La estabilidad del material se determina según la estabilidad dimensional, ASTM D2126 en estas condiciones (cualquier dirección, promedio de 3 muestras de ensayo):

3.4.4.1	20 minutos @ 121 +/- 2ºC	10.0%
3.4.4.2	7 días a 102 +/- 2ºC	5.0%
3.4.4.3	7 días a -15ºC	5.0%

Los cubos de espuma que miden 5.08 x 5.08 x 5.08 cm (2 x 2 x 2 pulgadas), la longitud, la anchura y la altura de cada cubo se miden previamente antes de la exposición de la condición (VI). Los cubos se vuelven a medir después de la exposición (V2). Calcular los cambios de volumen.

$$\% \text{ de cambio} = [(V1-V2)/V1] \times 100$$

La viscosidad se determina según el método de ensayo ASTM D445.

Tabla 1

Ejemplo comparativo	A	B			
Ejemplo			1	2	3
Lado A					
MDI	74	74	74	74	69
DINP	25	25	25	25	30
TEGOSTAB B 8870	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
DABCO DC-198	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Total	100	100	100	100	100
Lado B					
Polialcohol-1	35				
Polialcohol-2					
Polialcohol-3		41	31	28	28
Polialcohol-4	42	30	34	32	32
Polialcohol-5	7				
Polialcohol-6		13	20	20	20
SPI 847	6	6	5	5	5
T-403				5	5
TEGOSTAB B 8404	1	1	1	1	1
Olor	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Agua	8.95	8.95	8.95	8.95	8.95
Total	100	100	100		
PROCEDIMIENTO					
Relación Lado A:lado B, en vol.	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
PROPIEDADES					
Absorción de agua, %	22.23	24.63	5.19	2	
Estabilidad del material	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
Viscosidad, cps a temperatura ambiente 23ºC	700		1325	1400	1400

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar una espuma de poliuretano semirrígida, que comprende el producto de reacción de:

a) un lado A que comprende

i) de 65 a 85% en peso de una mezcla de MDI polimérico,

ii) de 10 a 35% en peso de un plastificante,

y

iii) de 0.2 a 1.5% en peso de un primer tensioactivo del lado A,

en el que los porcentajes en peso del lado A están basados en el peso total del lado A,

b) un lado B que comprende:

i) de 10 a 40% en peso de un polialcohol copolimérico que contiene por lo menos 40% de sólidos,

ii) de 10 a 40% en peso de un polieterpolialcohol que tiene una funcionalidad igual o mayor que 3,

iii) de 10 a 25% en peso de un polialcohol aromático autocatalítico,

iv) de 1 a 10% en peso de un catalizador de amina terciaria,

v) de 0.5 a 2% en peso de un primer tensioactivo del lado B,

y

vi) de 5 a 15% en peso de agua,

en el que los porcentajes en peso del lado B están basados en el peso total del lado B,

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

A) formar una mezcla reactiva mezclando dicho lado A y dicho lado B a 54.4ºC (130ºF) o menos en una relación, (lado A):(lado B), de 1:1 a 5:1 en volumen;

y

B) someter la mezcla reactiva resultante a condiciones suficientes para curar la mezcla reactiva para formar una espuma de poliuretano semirrígida.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el lado B comprende, además:

vii) de 2 a 6% en peso de un reticulador.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de MDI polimérico a) i) tiene un intervalo de NCO de 18 a 25%.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer tensioactivo a) iii) es una organosilicona.

5. El procedimiento de la reivindicación 4 que comprende además iv) del 0.2 al 1.5% en peso de un segundo tensioactivo de organosilicona diferente del primer tensioactivo de organosilicona.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la espuma de poliuretano semirrígida se usa en una aplicación de absorción de ruido y vibración en automóviles.