



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

" ANÁLISIS DEL MERCADO DE LA ESPUMA DE POLIURETANO DE ALTA RESILIENCIA (HR)
EN MÉXICO, SITUACIÓN ACTUAL Y TENDENCIAS FUTURAS "

TRABAJO ESCRITO
VÍA CURSOS DE EDUCACIÓN CONTÍNUA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ IGNACIO CRUZ MAYA

México, D.F. 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

37
2eq

260037



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

| | | |
|---------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| PRESIDENTE: | PROF. | EDUARDO ROJO DE REGIL. |
| VOCAL: | PROF. | HELIO FLORES RAMIREZ. |
| SECRETARIO: | PROF. | ERNESTO PEREZ SANTANA. |
| 1^{ER} SUPLENTE: | PROF. | RAMÓN ARNAUD HUERTA. |
| 2^O SUPLENTE: | PROF. | LEÓN CARLOS CORONADO MENDOZA. |

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

POLIDGES, S.A. DE C.V.

FERNANDO MONTES DE OCA N° 71 COL. CONDESA C.P. 06140 MÉXICO, D.F.
TEL 242-0509.



I.Q. ERNESTO PÉREZ SANTANA
ASESOR DEL TEMA



SR. JOSÉ IGNACIO CRUZ MAYA
SUSTENTANTE

A DIOS NUESTRO SEÑOR:

POR SU INFINITO AMOR.

A MIS PADRES:

**CRESCENCIO CRUZ ORTEGA (Q.E.P.D.)
PRAXEDES MAYA DE CRUZ.**

**" CON GRAN ADMIRACIÓN Y RESPETO POR EL GRAN AMOR, ENTREGA
Y EJEMPLO QUE SIEMPRE ME BRINDARON EN CADA UNO DE SUS
ACTOS "**

A LILIA: (MI COMPAÑERA DE TODA LA VIDA).

POR SU APOYO INCONDICIONAL EN TODOS MIS PROYECTOS.

A MIS QUERIDOS HIJOS:

**OMAR IGNACIO
ROXANA
DAVID ALEJANDRO
ANGÉLICA**

**POR QUE SIEMPRE MANTENGAN UN ESPÍRITU DE SUPERACIÓN EN SU
VIDA.**

A TODOS MIS HERMANOS.

*A LA FACULTAD DE QUÍMICA Y LA UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO:*

MI AGRADECIMIENTO Y RESPETO.

ÍNDICE

| | |
|---------------------|-----|
| INTRODUCCIÓN | vii |
|---------------------|-----|

CAPÍTULO

| | |
|---|----------|
| 1 EL POLIURETANO EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ | 1 |
| 1.1 PRODUCCIÓN DE AUTOMOVILES EN MEXICO | 2 |
| 1.1.1 PRODUCCIÓN TOTAL DE AUTOMÓVILES | 3 |
| 1.1.2 EXPORTACIONES | 5 |
| 1.2 ESPUMA DE POLIURETANO EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ 'HR' EN MEXICO | 6 |
| 1.3 COMPAÑÍAS FABRICANTES DE PARTES AUTOMOTRICES FLEXIBLES CON ESPUMA DE POLIURETANO HR EN MEXICO | 6 |

CAPÍTULO

| | |
|---|-----------|
| 2 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO DE ALTA RESILIENCIA | 11 |
| 2.1 EL DESARROLLO DE LA ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE | 13 |
| 2.2 LA PRODUCCIÓN DE ESPUMA DE POLIURETANO | 13 |
| 2.2.1 CONTROL DE TEMPERATURA Y ACONDICIONAMIENTO | 14 |
| □ EFECTO DE LA TEMPERATURA | 14 |
| □ ACONDICIONAMIENTO | 15 |
| 2.2.2 DOSIFICACIÓN CONFIABLE | 16 |
| 2.2.3 MEZCLADO UNIFORME Y REPETITIVO | 17 |
| □ MEZCLADORES ESTÁTICOS | 17 |
| □ MEZCLADORES MECÁNICOS | 17 |
| 2.2.4 CURADO DE LA ESPUMA | 17 |
| 2.2.5 CONTAMINATES | 18 |
| 2.2.6 SEGURIDAD | 19 |
| 2.3 PRODUCCIÓN DE ESPUMA MOLDEADA DE ALTA RESILIENCIA (HR) | 20 |
| 2.3.1 AGENTE DESMOLDANTE | 24 |
| 2.3.2 CARGAS | 24 |
| 2.3.3 AGUA | 25 |
| 2.3.4 SURFACTANTES | 25 |
| 2.3.5 CATALIZADORES | 26 |

| | |
|---|----|
| 2.3.6 CATALIZADORES AMINICOS | 27 |
| 2.3.7 ADITIVOS | 28 |
| 2.3.8 COLORANTES | 29 |
| 2.3.9 ESTABILIZADORES DE UV | 29 |
| 2.3.10RETARDANTES DE FLAMA | 29 |
| 2.3.11BACTERICIDAS | 29 |
| 2.3.12PLASTIFICANTES | 30 |
| 2.3.13ABRIDORES DE CELDA | 30 |
| 2.3.14AGENTES ANTIESTÁTICOS | 30 |
| 2.4 MAQUINARIA Y EQUIPO | 30 |
| 2.4.1 MATERIAS PRIMAS | 31 |
| 2.4.2 BOMBA DE DOSIFICACIÓN | 32 |
| 2.4.3 CABEZAL MEZCLADOR | 33 |
| 2.4.4 SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA | 33 |
| 2.4.5 TABLERO DE CONTROL | 36 |
| 2.4.6 TANQUES DE ALMACEN DE MATERIAL | 36 |

CAPÍTULO

| | |
|---|-----------|
| 3 QUÍMICA BÁSICA DEL POLIURETANO | 37 |
| 3.1 REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN | 37 |
| 3.2 REACCIÓN DE FORMACIÓN DE GAS | 40 |
| 3.3 REACCION DE ENTRECruzAMIENTO | 40 |
| 3.4 COMPONENTES BÁSICOS DE LA ESPUMA | 41 |
| 3.4.1 POLIOLES | 42 |
| 3.4.2 PREPARACIÓN DEL POLIOL | 43 |
| 3.4.3 ISOCIANATOS | 44 |
| 3.4.4 TDI (TOLUEN DIISOCIANATO) | 45 |
| 3.4.5 MDI (METIL DIFENIL ISOCIANATO) | 46 |
| 3.4.6 PREPOLÍMEROS | 47 |
| 3.4.7 ÍNDICE DE ISOCIANATO | 49 |

CAPÍTULO

| | |
|--|-----------|
| 4 CALCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS | 51 |
| 4.1 NÚMERO DE HIDROXILO (OH) | 51 |
| 4.2 FUNCIONALIDAD | 52 |
| 4.3 PORCENTAJE DE AGUA | 52 |
| 4.4 NÚMERO ÁCIDO | 52 |
| 4.5 PH | 52 |
| 4.6 PESO EQUIVALENTE DEL POLIOL | 53 |
| 4.6.1 PESO EQUIVALENTE DE UNA MEZCLA DE POLIOLES | 54 |
| 4.7 ISOCIANATOS | 54 |

| | |
|--|----|
| 4.7.1 PESO EQUIVALENTE DE UN ISOCIANATO | 54 |
| 4.7.2 EQUIVALENTE DE UNA MEZCLA DE ISOCIANATOS | 55 |
| 4.7.3 PESO EQUIVALENTE DEL AGUA | 55 |
| 4.7.4 INDICE DE ISOCIANATO | 55 |
| 4.7.5 PORCENTAJE DE NCO LIBRE | 56 |
| 4.8 CALCULO DE UNA FORMULACIÓN DE POLIURETANO FLEXIBLE | 56 |
| 4.8.1 EJEMPLO PRÁCTICO | 57 |

CAPÍTULO

| | |
|--|-----------|
| 5 TENDENCIAS FUTURAS DE LA ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO DE ALTA RESILIENCIA | 60 |
| 5.1 ESPUMAS FLEXIBLES BASADAS EN MDI | 61 |
| 5.2 ESPUMAS FLEXIBLES DE DOBLE DUREZA | 62 |
| 5.3 ESPUMAS HR DE RÁPIDO DESMOLDEO | 65 |
| 5.4 RECICLADO DE ESPUMAS DE POLIURETANO | 66 |
| 5.5 RECICLADO DE MATERIAL | 67 |
| 5.6 PROCESO FIF (Foam in Fabric) | 70 |
| 5.6.1 TECNOLOGÍA FIF | 73 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 75 |
|---------------------------------------|-----------|

| | |
|---------------------|-----------|
| BIBLIOGRAFÍA | 78 |
|---------------------|-----------|

INTRODUCCIÓN

El sector automotriz es uno de los sectores industriales que puede reflejar mas adecuadamente las tendencias económicas de un país, debido a que en éste se ven involucradas diversas ramas industriales tales como: la metal-mecánica, textil, del plástico, del vidrio, eléctrica, electrónica, química, y otras.

Estas industrias participan en mayor o menor porcentaje dentro de la industria automotriz, en la fabricación de automóviles, por lo que las variaciones que pueda tener este sector industrial, refleja en gran medida si la tendencia económica de un país está creciendo o no.

En la actualidad la tendencia internacional en la construcción de un automóvil se orienta a la fabricación de autos mas compactos y ligeros, sobre todo en países como México; en donde debe de cuidarse de manera importante y prioritaria el medio ambiente.

La espuma del poliuretano de alta resiliencia es definida por la "American Society of Testing Materials (ASTM) D-3710" como espuma de alto confort y se refiere a espumas fabricadas en densidades mínimas de 1.5 lb/ft^3 a 2.5 lb/ft^3 (24 kg/m^3 a 40 kg/m^3). Aunque en la práctica hoy día se llegan a producir espumas con densidades de 3.0 lb/ft^3 hasta 3.5 lb/ft^3 (48 kg/m^3 a 56 kg/m^3) a fin de cumplir con los requerimientos técnicos de diferentes industrias y en particular de la automotriz.

Otra propiedad importante que se debe considerar para las espumas de alta resiliencia es el valor de "resiliencia", el cuál debe ser de 60% como mínimo. En la actualidad se están produciendo espumas con valores de resiliencia mayores a 70% para mercados muy especiales como el Japonés y Norteamericano.

También se deberá considerar el "módulo de resistencia a la carga (IFD 25%)" cuyos valores deberán estar en el rango de 2.2 a 2.4 %. Entre mayor sea este valor, la espuma tendrá mejor confort. Estos valores son considerados típicos para espumas moldeadas, empleadas en la industria automotriz para la fabricación de asientos.

En el caso de espumas de "alta resiliencia" usadas en la fabricación de muebles, el valor de la resiliencia mínimo requerido es de 40 a 48 % y el valor de la resistencia a la carga es de 1.7 a 1.9 %. Hoy día el término "alta resiliencia" (HR) es también aplicable a las espumas que se denominaban anteriormente como "curado en frío".

Las espumas de alta resiliencia (HR) ofrecen varias ventajas en comparación con una espuma convencional fabricada en bloque.¹

1. La relación de resistencia a la carga (IFD 65:25%) es superior al valor que tienen las espumas convencionales de bloque ó las espumas de "Curado en caliente" (Hot-cure).
2. La energía requerida para acelerar la reacción y el curado de la espuma es menor.
3. Estas espumas pueden ser formuladas mas fácilmente para cumplir los requerimientos de flamabilidad necesarios para varias aplicaciones especiales.

Las primeras espumas de alta resiliencia aparecieron durante la década de los 60's. Estas espumas estaban basadas fundamentalmente en polioles poliéter (base óxido de etileno) de alta reactividad en combinación con entrecruzadores amínicos de alta reactividad y varios Isocianatos compuestos (mezclas). A fines de los 60's se introdujeron polioles graft², los cuales proporcionaban a la espuma excelentes propiedades de confort y firmeza; cumpliendo de esta manera con los estándares y especificaciones de la industria automotriz.

Este trabajo pretende hacer notar la importancia de las espumas de poliuretano de alta resiliencia en la industria automotriz; ya que el crecimiento en la producción de automóviles durante los últimos 3 años ha puesto un reto muy importante a los fabricantes de asientos, debido a que la demanda de éstas se ha incrementado de manera muy importante, convirtiéndolo en el producto plástico de mayor uso en el automóvil, superando considerablemente a otros materiales plásticos como el ABS, nylon, polipropileno y a los "plásticos de ingeniería".

¹ Espumas fabricadas en proceso continuo destinadas a la industria mueblera principalmente.

² Polioliol basado en óxido de etileno y propileno, conteniendo acrílico nitrilo y estireno.

La elaboración de este trabajo tiene los siguientes objetivos fundamentales:

- Resaltar la importancia de los poliuretanos dentro de la industria automotriz, como el plástico de mayor uso en la construcción de un automóvil y de manera particular el uso de la espuma de poliuretano de alta resiliencia en la producción de acojinamientos automotrices.
- Proporcionar a los industriales del sector automotriz, a los especialistas del área de plásticos y a los estudiantes del área de polímeros plásticos información del mercado de automóviles en México, así como las compañías ó grupos industriales fabricantes de asientos de poliuretano.
- Dar a conocer a los estudiantes de la facultad de química y los industriales interesados en el ramo, el proceso de fabricación de los poliuretanos flexibles, así como el tipo de máquinas utilizadas para su procesamiento.
- Ofrecer a los profesionales interesados una metodología para el cálculo estequiométrico de una formulación.
- Analizar si las compañías nacionales actuales fabricantes de acojinamientos automotrices de poliuretano flexible podrán o no cubrir la demanda que tendrán las compañías fabricantes de automóviles en los próximos años. Mencionando las tendencias futuras más importantes que tendrán los poliuretanos flexibles de alta resiliencia.

CAPÍTULO I

EL POLIURETANO EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

Los primeros automóviles que se produjeron cumplían en sus tiempos una función básica y muchas veces decorativa. Sus productores no tenían que cumplir grandes exigencias de ingeniería y normas como las actuales; además, no se tenía que competir en precio y costo como hoy en día. Se utilizaban materiales tradicionales, sin importar su peso y rentabilidad; el metal era el material predominante.

El desarrollo del automóvil continuó y fue generando con ello exigencias más específicas y difíciles. Se empezaron a generar requerimientos formales para los materiales y a la vez que se exigía más calidad en los mismos, se buscaba mayor economía. Se vio entonces que solo un material podía ofrecer estas posibilidades a la vez: el plástico.

Esto se debe indiscutiblemente a su gran versatilidad y al sin fin de aplicaciones que tiene en la industria automotriz.

Dentro de los plásticos que se utilizan en la industria automotriz, los poliuretanos son el grupo de productos que mayor participación tienen, ya que estos se les encuentra como espumas flexibles, duroméricas, rígidas, semirígidas, espumas de piel integral elastoméricas y actualmente tomando cada vez mayor importancia los poliuretanos tipo "RIM" (Reaction Injection Molding) que sobresalen por sus excelentes propiedades físico-mecánicas. Y finalmente los poliuretanos termoplásticos que son considerados como "especialidades plásticas" ya que compiten con los "plásticos de ingeniería" debido a sus altas propiedades físico-mecánicas.

Los poliuretanos flexibles de "alta resiliencia" son los materiales plásticos que en mayor cantidad se utilizan en la industria automotriz.

Para el desarrollo de este trabajo es importante hacer mención, que en la industria automotriz hasta la década de los 70's, se utilizaron espumas flexibles, producidas por el proceso de "curado en caliente" (Hot-Cure), las cuales como su nombre lo indica, necesitaban de altas temperaturas para procesarse (<120°C).

Este tipo de espumas necesitaban de un alto consumo de energía para poder llevar a cabo la polimerización. Los tiempos de reacción eran lentos y el consumo de energía era excesivo. Esta situación provocó que los tiempos de producción de las espumas flexibles

mediante este proceso no fueran adecuados, técnica y económicamente, pues los procesos subsecuentes que seguían a la producción de la espuma (ensamble y pruebas técnicas) se veían afectados también.

Esta circunstancia permitió que las espumas "HR" tomaran una importancia muy relevante en la producción moderna de los acojinamientos flexibles dentro del sector automotriz; ya que el proceso de producción de partes moldeadas con espuma HR utiliza materias primas de alta reactividad, que le permiten llevar a cabo la polimerización sin la necesidad de utilizar un horno de curado y altas temperaturas como en el caso de las espumas de curado en caliente.³

1.1 PRODUCCIÓN DE AUTOMOVILES EN MÉXICO

Debido a que la industria automotriz es el sector a donde se destinará el consumo de la espuma de poliuretano, es conveniente analizar cuál fue el desarrollo de este sector durante 1996 para tener un marco de referencia adecuado que nos permita analizar la situación actual y las tendencias futuras de esta industria.

El balance de la industria automotriz en 1996 se asemeja al que en general se ha conocido sobre los indicadores de la evolución macroeconómica de la actividad en el país. Se ha logrado reducir la inflación, mantener una tendencia ligeramente a la baja en las tasas de interés y un crecimiento en el PIB superior a lo esperado, pero aún no se ha logrado que esta mejoría se refleje en el ingreso y en la capacidad de compra en las personas.

En el caso de la industria automotriz se ha observado un cambio en las tendencias al comparar los resultados de 1996 con los de 1995. Debido a las acciones tomadas por las empresas armadoras y por las autoridades gubernamentales en materia fiscal, fue posible que la demanda de autos en el mercado interno aumentara en forma importante en comparación a 1995. Los mercados de exportación tuvieron de igual forma un comportamiento creciente.

Esto permitió que se logaran niveles de producción y ventas sin precedente. Sin embargo, al igual que la economía, los logros no fueron suficientes para impulsar el mercado interno más allá de la mitad de los niveles alcanzados en 1994.

³ Espumas moldeadas sometidas a procesos de post-curado a temperaturas mayores a 200°C.

1.1.1 PRODUCCION TOTAL DE AUTOMOVILES

Al cierre de 1996 la producción total (mercado interno y exportación) ascendió a 1'211,297 unidades, superando la cifra anterior lograda en 1994 en donde se produjeron 1'097,381 unidades, significando esto un incremento de 10.4 puntos porcentuales ó 113,916 vehículos. El mercado de exportación consume el 80.1 por ciento del total producido. Comparando los valores de 1996 con los de 1995, se observa un crecimiento de 30.1 por ciento ó 280,119 unidades más en 1996 (ver tabla 1.1B). La producción total de autos manifestaba una diferencia de 14.1 por ciento.

| EMPRESAS | AUTOS | LIGEROS | PESADOS | TOTAL |
|----------------|---------|---------|---------|-----------|
| BMW | 1,020 | — | — | 1,020 |
| CHRYSLER | 147,519 | 230,588 | 480 | 378,587 |
| FORD MOTOR | 188,162 | 50,857 | 8,919 | 247,938 |
| HONDA | 1,998 | — | — | 1,998 |
| GENERAL MOTORS | 149,009 | 148,701 | 1,128 | 298,838 |
| MERCEDES-BENZ | 1,213 | — | — | 1,213 |
| NISSAN | 119,218 | 30,747 | — | 149,965 |
| PORSCHE | 32 | — | — | 32 |
| VOLKSWAGEN | 227,837 | 1,900 | — | 229,737 |
| Acumulado 1996 | 836,008 | 462,793 | 10,527 | 1'309,328 |
| Acumulado 1995 | 716,196 | 248,168 | 1,657 | 966,019 |
| Diferencia % | 16.7 | 86.5 | 535.3 | 35.5 |

TABLA 1.1A Venta total de autos de 1996*.

FUENTE: ASOCIACIÓN MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (AMIA).

Mercedes - Benz no está afiliada a la AMIA

Ligeros = Se refiere a las categorías de hasta Clase 3

Pesados = Son los vehículos de Clase 7

* Es la suma total de la venta al mayoreo de unidades para mercado interno (nacional e importado) y de exportación.

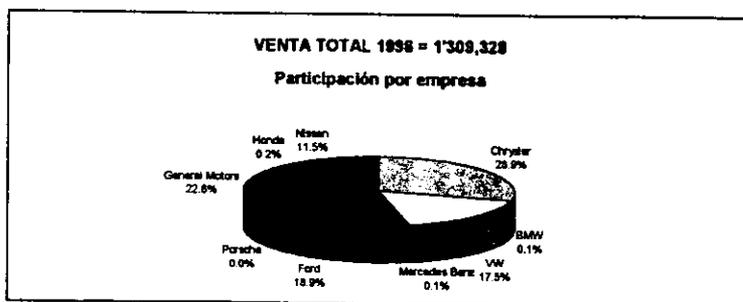


FIGURA 1.1A Venta total de automóviles por empresa en México en 1996.

FUENTE: ASOCIACIÓN MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (AMIA).

| EMPRESAS | AUTOS | LIGEROS | PESADOS | TOTAL |
|----------------|---------|---------|---------|-----------|
| BMW | 487 | --- | --- | 487 |
| CHRYSLER | 144,362 | 218,472 | 378 | 361,212 |
| FORD MOTOR | 168,545 | 36,616 | 8,352 | 213,513 |
| HONDA | 1,194 | --- | --- | 1,194 |
| GENERAL MOTORS | 143,457 | 122,555 | 1,121 | 267,133 |
| MERCEDES-BENZ | 1,043 | --- | --- | 1,043 |
| NISSAN | 107,516 | 28,121 | --- | 135,637 |
| PORSCHE | --- | --- | --- | --- |
| VOLKSWAGEN | 231,078 | --- | --- | 231,078 |
| Acumulado 1996 | 797,682 | 403,764 | 9,851 | 1'211,297 |
| Acumulado 1995 | 699,312 | 230,684 | 1,182 | 931,178 |
| Diferencia % | 14.1 | 75.0 | 733.4 | 30.1 |

TABLA 1.1B Producción total de autos de 1996**.

FUENTE: ASOCIACIÓN MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (AMIA).

Mercedes - Benz no está afiliada a la AMIA

Ligeros = Se refiere a los camiones de hasta Clase 3

Pesados = Son los vehículos de Clase 7

- En la producción de unidades para mercado interno y de exportación.

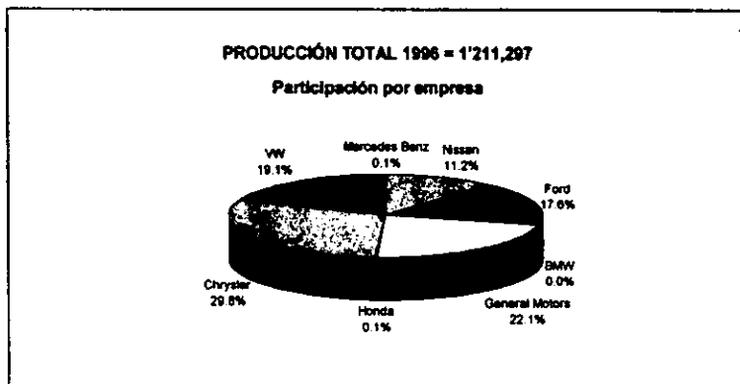


FIGURA 1.1B Producción total de automóviles por empresa en México en 1996.

FUENTE: ASOCIACIÓN MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (AMIA).

1.1.2 EXPORTACIONES

Las ventas en este mercado durante 1996 ascendieron a 975,408 unidades, las cuales representaron un incremento de 24.9 por ciento ó 194,526 unidades exportadas más que las 781,082 de 1995. (ver tabla 1.2).

Es importante destacar que gracias a los altos volúmenes de exportación, la industria automotriz terminal Mexicana logró mantener ocupada en su mayoría la capacidad de producción instalada no obstante la persistencia de un mercado interno débil.

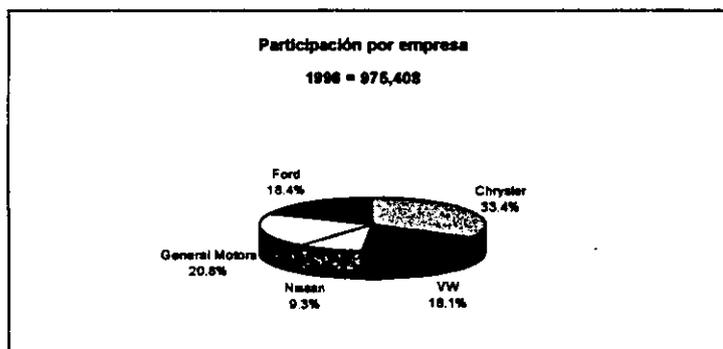


FIGURA 1.2 Venta para mercado de exportación en 1996.

FUENTE: ASOCIACIÓN MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (AMIA).

| EMPRESAS | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| CHRYSLER | 102,282 | 136,372 | 161,374 | 181,032 | 325,408 |
| FORD | 130,434 | 117,216 | 177,288 | 213,703 | 179,788 |
| GENERAL MOTORS | 82,488 | 90,663 | 70,482 | 164,006 | 202,593 |
| NISSAN MEXICANA | 40,079 | 47,702 | 60,165 | 66,022 | 90,957 |
| VOLKS WAGEN | 33,476 | 77,530 | 97,798 | 156,259 | 176,662 |
| TOTAL | 388,739 | 471,483 | 567,107 | 781,082 | 975,408 |

TABLA 1.2 Ventas de exportación por empresa de 1992 - 1996 (Unidades).

FUENTE: ASOCIACIÓN MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ (AMIA).

1.2 ESPUMA DE POLIURETANO 'HR' EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ EN MEXICO

En base a la información de mercado obtenida anteriormente, podemos calcular la cantidad de espuma de poliuretano de alta resiliencia utilizada en la industria automotriz mexicana.

La producción total de automóviles en México en 1996 fue de 1'211,297 unidades.

Si consideramos que en promedio un automóvil tiene:

| ACCESORIO: | PESO DE PUR FLEXIBLE 'HR' [Kg] |
|------------------------|--------------------------------|
| 2 Asientos delanteros | 3.0 |
| 2 Respaldos delanteros | 2.5 |
| 2 Cabeceras delanteras | 0.9 |
| 1 Banca Trasera | 3.0 |
| 1 Respaldo Trasero | 2.5 |
| TOTAL | 11.9 Kg por Automóvil |

TABLA 1.3 Peso en promedio de espuma de poliuretano flexible 'HR' por automóvil

FUENTE: INVESTIGACIÓN DIRECTA.

Por lo tanto,

Para 1996 la cantidad total de espumas de poliuretano flexible HR utilizada en la industria automotriz mexicana fue:

$$1'211,297 \times 11.9 = 14'414,430 \text{ Kg de Espuma de Poliuretano Flexible HR.}$$

1.3 COMPANIAS FABRICANTES DE PARTES AUTOMOTRICES FLEXIBLES CON ESPUMA DE POLIURETANO HR EN MEXICO

En México existen varios fabricantes de acojinamientos flexibles, los cuales suministran diferentes partes a la industria automotriz.

Hoy día la tendencia mundial en la producción y suministro de acojinamientos al sector automotriz, es manejada por compañías internacionales, que cuentan con tecnología de punta en cuanto a la producción de acojinamientos. Estas compañías productoras pueden

utilizar un sistema completo (formulado) para utilizarse directamente en sus líneas de producción ó puedan tener inclusive la tecnología para que a partir de materias primas básicas, formulen ellas mismas su propio producto y produzcan así los acojinamientos para las diferentes compañías armadoras.

Estas compañías productoras tradicionalmente hacen negociaciones globales con las compañías armadoras (VW, GM, Chrysler, Ford, etc.) de tal manera que suministran los mismos materiales (ó equivalentes) a una misma compañía armadora en diferentes partes del mundo.

De esta manera los estándares de calidad que una compañía armadora requiera para los acojinamientos de un automóvil, serán los mismos en América, Asia ó Europa.

Hoy día por ejemplo las compañías que fabrican asientos automotrices para alguna empresa armadora en particular, entregan no solo el acojinamiento de poliuretano, sino el asiento terminado (recubierto con textil ó piel) Figura 1.3, listo para su montaje en el automóvil.

En México las compañías más importantes en la manufactura de asientos y acojinamientos para el sector automotriz son las que se mencionan en la Tabla 1.4.

La mayoría de estas compañías son empresas con amplia experiencia en la tecnología y fabricación de acojinamientos de poliuretano y de diferentes partes automotrices.

En todos los casos las compañías fabricantes de acojinamientos cuentan con el equipo adecuado⁴ y los laboratorios necesarios para el análisis en las propiedades físico-mecánicas que las compañías armadoras requieran.

La capacidad instalada con que cuentan cada una de las compañías fabricantes de acojinamientos de poliuretano flexible de alta resiliencia se muestran en la tabla 1.5.

Actualmente debido a la demanda tan alta que tienen las compañías automotrices, la mayoría de estas compañías están trabajando a niveles de producción de 90 a 100% a fin de poder cubrir los requerimientos que tienen las armadoras, tanto para el mercado nacional como para el de exportación.

⁴ cfr. Sección 2.7 de este trabajo.

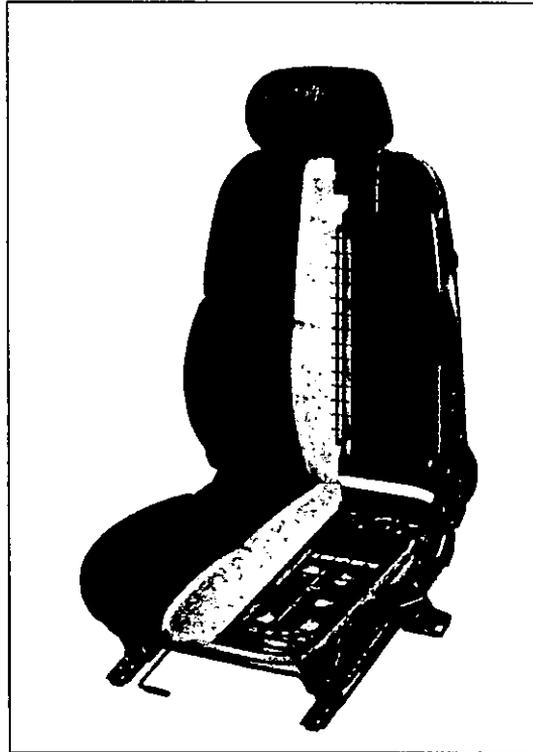


FIGURA 1.3 Asiento automotriz terminado.

FUENTE: ELASTOGRAN GMBH.

| COMPAÑÍA PRODUCTORA | GRUPO AL QUE PERTENECE |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Johnson Control Automotive de México | JCI Corp. / USA |
| Poliuretanos PSW | Woodbridge Corp. / USA |
| Lear Seating de México (Hermosillo) | Lear Seating Corp. / USA |
| Central de Industrias S.A. de C.V. | Lear Seating Corp. / USA |
| Organización de Espumas S.A. de C.V. | Grupo Amaya / México |
| Industria de Asiento Superior | Tachi's / Japón |

TABLA 1.4 Compañías más importantes en la manufactura de asientos y acojinamientos automotrices.

FUENTE: INVESTIGACIÓN DIRECTA.

| COMPAÑÍA | CAPACIDAD INSTALADA [Ton/Año] | LOCALIZACIÓN | COMPAÑÍAS A LAS QUE SUMINISTRAN |
|---|----------------------------------|----------------|------------------------------------|
| Johnson Control (JCAM) | 3,000 | Tlaxcala | VW |
| Poliuretanos PSW (PPSW) | 5,000 | Cuautlan, Méx | Ford, Chrysler, GM |
| Lear Seating | 1,800 | Hermosillo | Ford |
| Central de Industrias (CISA) | 1,000 | México, DF | Ford, GM |
| Organización de espumados (OIDESA) | 700 | Naucalpan, Méx | Autobuses |
| Industria de asientos superiores (INSA) | 2,000 | Aguascalientes | Nissan, Honda |
| Capacidad total instalada | 13,500 [Ton/Año] | | |

TABLA 1.5 Compañías fabricantes de acojinamientos de poliuretano flexible de alta resiliencia.

FUENTE: INVESTIGACIÓN DIRECTA.

La participación de mercado de las compañías fabricantes de acojinamientos durante 1996 se muestra en la siguiente tabla:

| COMPAÑÍA | CANTIDAD PRODUCIDA [Tons] | PORCENTAJE DEL MERCADO |
|--------------|------------------------------|---------------------------|
| JCAM | 2,600 | 20.5 |
| PPSW | 4,800 | 37.9 |
| Lear Seating | 1,900 | 14.9 |
| CISA | 1,100 | 8.6 |
| OIDESA | 500 | 4.0 |
| INSA | 1,800 | 14.1 |
| TOTAL | 12,700 | 100 |

TABLA 1.6 Compañías fabricantes de acojinamientos en 1996.

FUENTE: INVESTIGACIÓN DIRECTA.

Gráficamente tenemos la siguiente distribución:

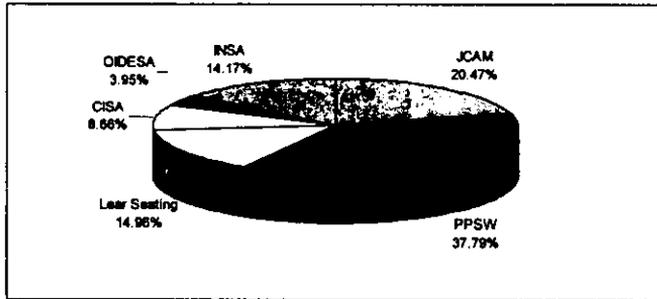


FIGURA 1.4 Porcentaje de participación de las compañías fabricantes de acojinamientos en 1996.

CAPÍTULO II

PROCESO DE FABRICACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO DE ALTA RESILIENCIA

La mayoría de los poliuretanos son procesados hoy en día de una forma muy diferente en comparación con la mayoría de los materiales termoplásticos.

La mayoría de los termoplásticos son polimerizados en grandes plantas químicas y posteriormente vendidos a un transformador en forma de un polímero granulado (i.e. Poliestireno Polietileno), el cuál es convertido en productos finales por medio de las técnicas de inyección, extrusión ó soplado. Las propiedades de todos los productos fabricados mediante estos procesos dependen totalmente de las propiedades que tenga el polímero inicial.

La espuma de poliuretano de "alta resiliencia" se fabrica utilizando dos componentes básicos:

- Un componente conteniendo en su fórmula básica: polioles poliéter, estabilizadores (silicones), catalizadores (amínicos y organometálicos, pigmentos y agentes retardantes de flama) denominado (componente A).
- Un Isocianato que puede ser TDI (toluen-diisocianato), MDI (metil, difenil isocianato), ó mezcla de ambos, denominado (componente B).
- A los dos componentes básicos A y B, se les denomina "sistema de poliuretano".

La polimerización de la espuma de poliuretano de alta resiliencia es llevada a cabo por el transformador final con el apoyo técnico del fabricante, quien normalmente vende productos previamente formulados, los cuales se conocen como "sistemas de poliuretano".

El fabricante del sistema desarrolla el producto idóneo para cada aplicación, y lo implementa al proceso de producción del transformador final.

Debido a la diversidad de procesos, el número de variables en la producción de espumas flexibles de alta resiliencia son ilimitadas; por lo cuál, el desarrollo ó la selección de la

fórmula idónea que proporcione altos resultados de calidad a un costo mínimo, no es simple.

El empleo de estos sistemas, permite al transformador la producción de un número ilimitado de productos mediante el simple proceso de mezclar ambos componentes, a fin de obtener las propiedades físico-mecánicas requeridas (fig. 2.1).

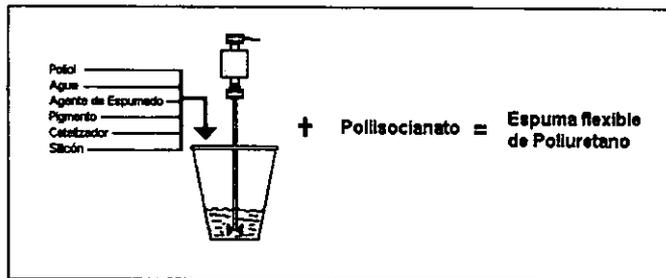


FIGURA 2.1 Diferentes componentes Para Producir Espumas Flexibles de Poliuretano.

El grupo uretano es formado a partir de la reacción química entre un poliol y un isocianato.

El poliuretano resulta de la reacción entre productos, conteniendo dos o más grupos reactivos (OH's) por molécula (dioles ó polioles) e isocianatos que tienen más que un grupo reactivo (NCO) por molécula (diisocianato o poliisocianato). Este tipo de polimerización es llamado "polimerización por adición".

La mayoría de los polioles e isocianatos usados en la producción de poliuretano son líquidos a temperatura ambiente (18 a 20°C).

Las reacciones que produce un polímero sólido son completadas rápida y subsecuentemente dentro de los 2 minutos siguientes.

El producto producido se puede manipular después de 5 a 7 minutos de haber mezclado los componentes. Sin embargo la velocidad de la reacción puede variarse sustancialmente mediante el uso de catalizadores.

Las reacciones son exotérmicas y el calor generado podría ser utilizado para evaporar el agente de soplado (CO_2), durante la formación del polímero expandiéndolo para formar la espuma de poliuretano.

2.1 EL DESARROLLO DE UNA ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE

El número de variables posibles en el desarrollo de una espuma de poliuretano, puede ser muy grande, ya que la selección y el desarrollo de un producto químico que sea procesable satisfactoriamente, que tenga alta calidad y un bajo costo no es fácil, sino que requiere no solo conocimiento de la química del Poliuretano sino también habilidad y conocimiento en la evaluación tanto del proceso como del producto mismo.

Los fabricantes de aditivos han influido en forma muy positiva en la manufactura de la espuma flexible HR; ya que han desarrollado cada vez aditivos mas estables y seguros.

Asimismo los fabricantes de maquinaria para poliuretano, ofrecen equipos semiautomáticos y completamente automatizados para facilitar el proceso de la espuma de HR. Hoy día, las máquinas para procesar poliuretano son diseñadas para utilizarse en las condiciones específicas de cada proceso.

2.2 LA PRODUCCIÓN DE ESPUMA DE POLIURETANO

La reacción química entre un poliol y un diisocianato ó poliisocianato se lleva acabo espontáneamente cuando estos productos son mezclados entre sí en presencia de un catalizador adecuado.

Muchos poliuretanos pueden ser fabricados en pequeña escala, simplemente mezclando ambos componentes en la proporción estequiométrica calculada y agitándolos, para posteriormente vaciar la mezcla a un molde. La polimerización es exotérmica desde su inicio hasta su terminación.(ver figura 2.2).

Sin embargo, la mayoría de los poliuretanos se produce utilizando maquinaria que ha sido diseñada especialmente para suministrar las proporciones exactas de cada producto (poliol ó isocianato), mezclándolos íntimamente e inyectar la mezcla reaccionada en cantidades predeterminadas.

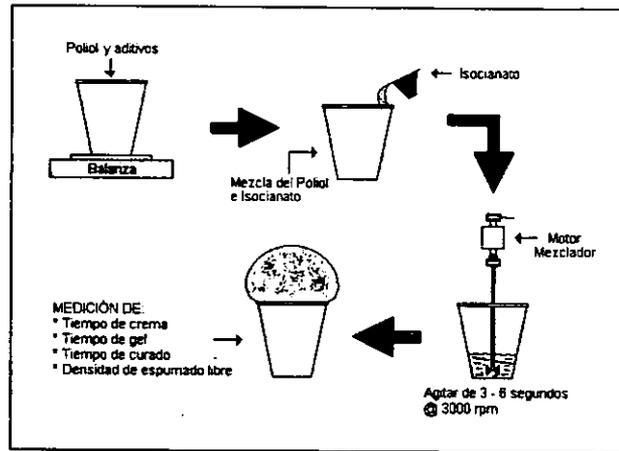


FIGURA 2.2 Proceso de Preparación Manual (Espuma PUR) HR.

La maquinaria para procesar la espuma de poliuretano se selecciona dependiendo del tamaño de parte que se desea fabricar y puede ser de proceso continuo ó discontinuo.

Independientemente del proceso que se utilice, se deben tomar en cuenta los siguientes requerimientos básicos en la producción de la espuma de poliuretano:

- CONTROL DE TEMPERATURA Y ACONDICIONAMIENTO.
- DOSIFICACIÓN CONFIABLE.
- MEZCLADO UNIFORME Y REPETITIVO.
- CURADO DE LA ESPUMA.
- EVITAR CONTAMINACIONES.
- SEGURIDAD.

2.2.1 CONTROL DE TEMPERATURA Y ACONDICIONAMIENTO

□ Efecto de la temperatura

La viscosidad, densidad y la reactividad química del poliol y del isocianato varían con la temperatura. Controlando la temperatura de los componentes químicos se puede lograr un procesamiento de poliuretano en forma óptima.

Los equipos miden la dosificación de los componentes por volumen por lo que cualquier cambio en la temperatura y por lo tanto en la densidad específica de los materiales, podría ocasionar errores muy importantes en la proporción de mezcla dosificada.

Grandes variaciones en la temperatura causan en forma proporcional grandes variaciones en la viscosidad de los productos químicos. De esta manera, se afecta también el funcionamiento de la bomba dosificadora y la eficiencia del mezclador.

En la mayoría de los procesos de poliuretano se llevan a cabo simultánea y secuencialmente varias reacciones, las cuales podrían verse afectadas su extensión de cadena por variaciones en la temperatura de los componentes.

Por consecuencia, cualquier cambio en la temperatura en los componentes, podría afectar no solo la relación a la cual deben mezclarse los componentes durante la polimerización, sino que podrían afectar también la calidad del producto final.

□ Acondicionamiento

El acondicionamiento de los componentes antes de utilizarse, se hace de varias formas, dependiendo del nivel de producción y de los requerimientos de temperatura para cada proceso en particular.

La mayoría de la espuma de poliuretano es producida a partir de isocianatos y polioles, los cuales son líquidos a temperatura ambiente.

Muchos otros procesos de producción de espuma de poliuretano podrían requerir un ajuste del nivel de catalizadores, debido a que los materiales se procesan en un rango específico de temperatura.

Para la mayoría de los poliuretanos que usan isocianatos líquidos, requieren que los componentes se procesen dentro de un rango de temperatura no mayor de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ de la temperatura óptima a fin de garantizar "reproducibilidad" de las partes producidas.

Otro aspecto que hay que considerar dentro del acondicionamiento antes de procesar el poliuretano es la eliminación del aire atrapado en exceso, ya que si uno de los componentes tuviera aire atrapado ó burbujas, no podrá ser bombeado adecuadamente, ocasionando esto la aparición de defectos y variaciones en la calidad del producto final.

Los tambores de isocianato deben de almacenarse en una área separada con buena ventilación. Tambores conteniendo isocianato sólido ó prepolímeros que requieran ser fundidos a alta temperatura, deberán ser manejados de acuerdo a las instrucciones de seguridad del proveedor.

El mejor método para acondicionar los componentes es en tanques de almacenamiento con doble pared y teniendo un sistema controlado de transferencia de calor.

La mayoría de los sistemas de control de temperatura, utilizan agua como fluido para llevar a cabo la transferencia de calor.

Algunos otros productos que requieran ser controlados a temperaturas mucho mas elevadas (<130°C), deberán usar aceite calentado por medios eléctricos o electrónicos.

Estos métodos de acondicionamiento de temperatura requieren de recirculación para lograr una temperatura uniforme. Para sistemas usando líquidos de baja viscosidad, el más simple y mejor control de temperatura se hace por medio del uso de tanques aislados y recirculando el contenido a través de un cambiador de calor externo del tipo "multitubo".

2.2.2 DOSIFICACIÓN CONFIABLE

Una vez que los componentes químicos han sido acondicionados a la temperatura requerida, éstos deben ser dosificados al mezclador en la proporción requerida, mezclados íntimamente y vaciados al molde antes de que el isocianato haya reaccionado significativamente con los otros componentes de la mezcla.

Las variaciones en el mezclado, debidas a factores mecánicos ó a cambios en la viscosidad de los componentes químicos podrían ocasionar variaciones en la uniformidad de la espuma, variación en la reactividad de la mezcla e incluso variación en la calidad del producto final.

Para garantizar una dosificación confiable, se deben de pesar los componentes por separado a fin de comprobar que la proporción de mezcla que está inyectando la máquina, es la correcta.

2.2.3 MEZCLADO UNIFORME Y REPETITIVO

Los mezcladores usados para la producción de espuma flexible de poliuretano pueden ser de dos tipos: estáticos y mecánicos.

□ Mezcladores Estáticos

Son considerados mezcladores de "alta presión". Las corrientes de ambos componentes son mezcladas íntimamente debido a la turbulencia que se genera por el choque de los materiales a una presión de (100 a 160 bars). Normalmente se logra un mejor mezclado usando materiales de baja viscosidad y con sistemas que trabajen con relaciones de mezcla A:B de 1:1.

Los materiales con alta viscosidad y proporciones de mezcla diferentes de 1:1, son mejor manejados con mezcladores mecánicos.

□ Mezcladores Mecánicos

Los mezcladores mecánicos consisten de un rotor dentro de una cámara de mezclado. El rotor es manejado con velocidades de 1500 a 10 000 rpm dependiendo del diseño y capacidad del mezclador. La mayoría de estos mezcladores son de velocidad variable.

El trabajo hecho durante el mezclado es convertido en calor, el cuál afectará la velocidad de reacción del poliuretano.

2.2.4 CURADO DE LA ESPUMA

La mezcla reactiva del poliuretano puede vaciarse dentro de moldes abiertos o inyectarse dentro de moldes cerrados dependiendo del material que se trate, del diseño de este, así como del diseño, construcción y manipulación del molde.

El acondicionamiento del molde antes de llenarlo incluye el ajuste de la temperatura del mismo y de la aplicación de un agente desmoldante adecuado en la superficie interna.

El tiempo total desde la inyección hasta el desmoldeo de la pieza final, puede variar en el caso de un asiento de poliuretano flexible HR de 4 a 10 minutos.

Producciones de espuma bajas no requerirán mas que de un molde (de metal o resina epóxica) montado sobre ruedas para una mejor maniobra del mismo.

Este es llevado al área de dosificación para que la mezcla reactiva de poliuretano sea depositada en su interior.

Posteriormente es llevado el molde a una sección de curado en donde la reacción es completada.

En general las piezas moldeadas no alcanzan sus propiedades óptimas hasta unas horas después del desmoldeo.⁵

Muchas espumas de poliuretano curan adecuadamente y desarrollan propiedades óptimas mediante el simple almacenaje de las mismas a temperatura ambiente.

En algunos casos en donde se requieren algunas propiedades de elongación o elasticidad superiores se pueden post-curar las piezas después de haberlos sacado del molde. El proceso de post-curado dura aproximadamente 3 horas a temperatura de 100 a 120 °C.

2.2.5 CONTAMINANTES

Durante el proceso de fabricación de espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia es muy importante evitar que los componentes sufran alguna contaminación por solvente o por agua.

Debido a que los polioles e isocianatos son altamente higroscópicos, se recomienda que los sistemas de poliuretano sean almacenados en un lugar bajo techo y se mantengan protegidos de la humedad, manteniendo en el tanque de almacén una atmósfera inerte de nitrógeno (1.5 a 2.0 kg de presión).

Los isocianatos pueden reaccionar con agua formando un gas (CO₂) y un sólido insoluble (poliurea).

Es muy importante mantener un control preciso del contenido de agua en los polioles, ya que una variación de ésta por pequeña que sea, tiene una gran afectación sobre las propiedades⁶ del producto final.

Otros contaminantes que pueden afectar la producción del poliuretano flexible son: aceite industrial ó grasa, algunas ceras ó silicones y antiespumantes. Existen también

⁵ El tiempo requerido para que una espuma tenga propiedades óptimas es 72 hrs.

⁶ Elongación, desgarre, capacidad de carga y resiliencia.

posibilidades de contaminación por metales pesados (como cobre) que están en contacto con el poliol, amínas terciarias que son utilizadas como catalizadores y agua.

Estos productos pueden alterar la velocidad de la reacción de polimerización en forma significativa.

Para obtener una estructura celular uniforme en la espuma, el acondicionamiento del proceso deberá incluir necesariamente un sistema eficiente de filtración a fin de eliminar todos los posibles contaminantes dentro del poliol.

2.2.6 SEGURIDAD

En la fabricación de espuma de poliuretano la importancia del equipo de seguridad⁷ y el uso de procedimientos seguros en el manejo de los materiales químicos es obvio, sin embargo, el manejo del isocianato requiere de cuidado especial ya que es muy importante que los operarios eviten el respirar los vapores de isocianato en especial los de TDI.

El riesgo disminuye cuando se manejan isocianatos poliméricos como MDI, ya que estos tienen presiones de vapor más bajas que el TDI.

Los requerimientos principales de seguridad en el manejo de isocianatos son:

- ⇒ El personal involucrado en el manejo deberá ser revisado médicamente y entrenarlo adecuadamente.
- ⇒ Es necesario que exista una ventilación adecuada y una metodología para el manejo de los isocianatos a fin de controlar las emisiones de vapores de isocianato.
- ⇒ Los derrames y fugas de isocianato tienen que neutralizarse adecuadamente.

⁷ Se recomienda uso de lentes, zapatos de seguridad, uso de filtro y ropa adecuada.

2.3 PRODUCCION DE ESPUMA MOLDEADA DE ALTA RESILIENCIA (HR)

La mayoría de los asientos flexibles usados en los automóviles hoy día son producidos con espuma de alta resiliencia.

La diversidad tan amplia en formas que se utilizan para los asientos en la industria automotriz, permite que la espuma de poliuretano tenga hoy día por su procesabilidad un gran éxito en la manufactura de estas partes.

Otra ventaja de usar espuma moldeada HR en la producción de asientos automotrices es que se pueden obtener asientos con diferentes zonas de dureza.

Dentro del proceso de producción de espuma HR moldeada, el molde debe ser precalentado (50 a 60°C) y previamente acondicionado con un "agente desmoldante" (normalmente cera industrial).

Posteriormente se inyecta la cantidad de espuma previa y estequiométricamente calculada dentro del molde, el cuál es cerrado inmediatamente después de la inyección.

La mezcla reaccionante espumará y adoptará exactamente la forma del molde.

La espuma reaccionada permanece dentro del molde por un tiempo máximo de 10 minutos. Después de este proceso la pieza moldeada puede ser retirada del molde. El proceso se volverá a repetir nuevamente.

El acondicionamiento del molde es importante por varias razones:

- La densidad total de la pieza final puede variar si no se mantiene un control de la temperatura.
- Si las superficies del molde están frías, el calor generado por la exotermia de la reacción se puede disipar provocando también una variación en la densidad de la piel.
- El precalentamiento ayuda también a que la reacción poliol + isocianato sea completa y reduce el tiempo de curado. Las superficies calientes del molde son necesarias para evaporar solventes que fueron introducidos durante la aplicación del agente desmoldante.

■ Existen hoy día dos procesos importantes en la producción de espuma moldeada:

- ◆ Proceso de "curado en caliente"
- ◆ Proceso de "curado en frío ó HR"

El proceso de curado en caliente fue introducido desde hace aproximadamente 35 años y tiene la desventaja de que requiere una gran cantidad de energía (calor) para poder llevarse a cabo.

El proceso de "cold cure ó HR" fue diseñado para usar mucho menos energía. Para poder cumplir con esta función, se utilizan polioles que son más reactivos de tal manera que la reacción se lleva a cabo más rápidamente y el requerimiento de energía para el curado final de la pieza es menor.

La diferencia más importante entre una espuma "hot cure" y una espuma "cold cure" ó "HR" se puede resumir en la siguiente tabla:

| DESCRIPCIÓN | HOT CURE | COLD CURE (HR) |
|-----------------------|-------------|--------------------------------|
| Isocianato | TDI 80/20 | mezclas TDI/MDI (prepolimeros) |
| Peso Molecular | 2800 a 3500 | 4500 a 6500 |
| Óxido de Etileno | SI | SI |
| Poliol Polimérico | Opcional | SI |
| Temperatura del Horno | 180 a 300°C | 75 a 100°C |
| Post-curado | NO | Opcional |
| Temperatura del Molde | 45 a 50°C | 50 a 60°C |

TABLA 2.1 Comparación entre espumas "Hot Cure" y "Cold Cure" ó "HR".

FUENTE: REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA 3.

Una instalación típica de moldeo de espuma de alta resiliencia consiste de muchas partes funcionales. Sin embargo el mayor espacio requerido para una instalación de este tipo lo ocupan el sistema de transportación para los moldes, el horno de precalentamiento y curado de la espuma, el área para la preparación y limpieza de moldes, el área para la inyección de los componentes y sección de desmoldeo. (ver Figura 2.3A). El sistema de transportación de los moldes puede tener diferentes arreglos. Esto depende en general del espacio con que cuenta cada planta.

En la mayoría de los casos los moldes accionados por el transportador, se mueven debajo del cabezal mezclador de la máquina para recibir la dosificación de los materiales homogenizados.

Es cada vez más común encontrar el cabezal mezclador montado sobre un robot computarizado, con la finalidad de optimizar el "patrón de inyección" para cada molde. (ver figura 2.3b).

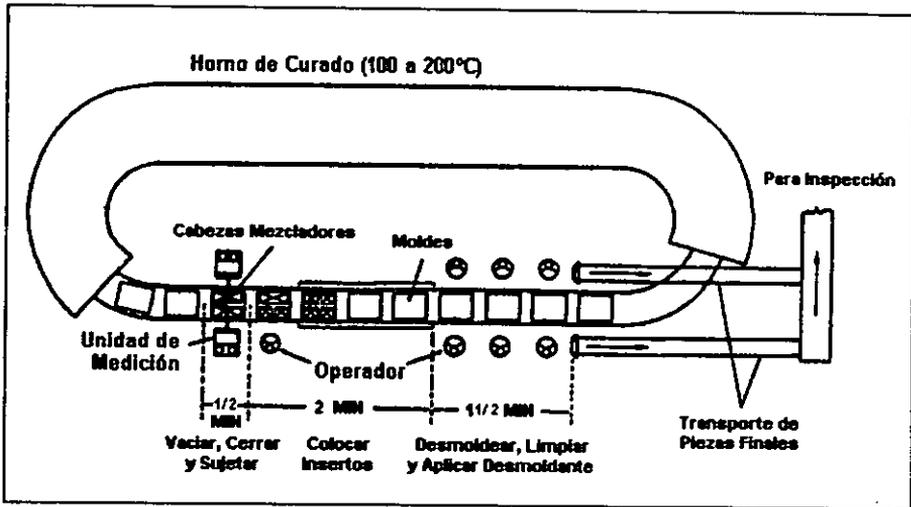


FIGURA 2.3A Lay-Out Diagrama típico de una instalación de moldeo de espuma HR.

FUENTE: REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA 3.

Los moldes son fabricados normalmente de aluminio y en dos partes (molde y tapa), los cuales son acondicionados con dispositivos mecánicos para facilitar su cierre y apertura.

El molde debe tener venteos adecuados para prevenir atrapés de aire y sobrepresiones dentro del molde.

Los moldes para las espumas de HR moldeada son generalmente de mayor precisión en comparación de moldes destinados a otras aplicaciones.

Los moldes deben ser contruidos para resistir presiones internas mayores de 30 psi. Para lograr esta presión el molde no debe tener fugas y el sello entre ambas caras del

mismo debe ser perfecto. Para ello también es muy importante el uso de "clamps"⁸ para que el cierre del molde sea óptimo.

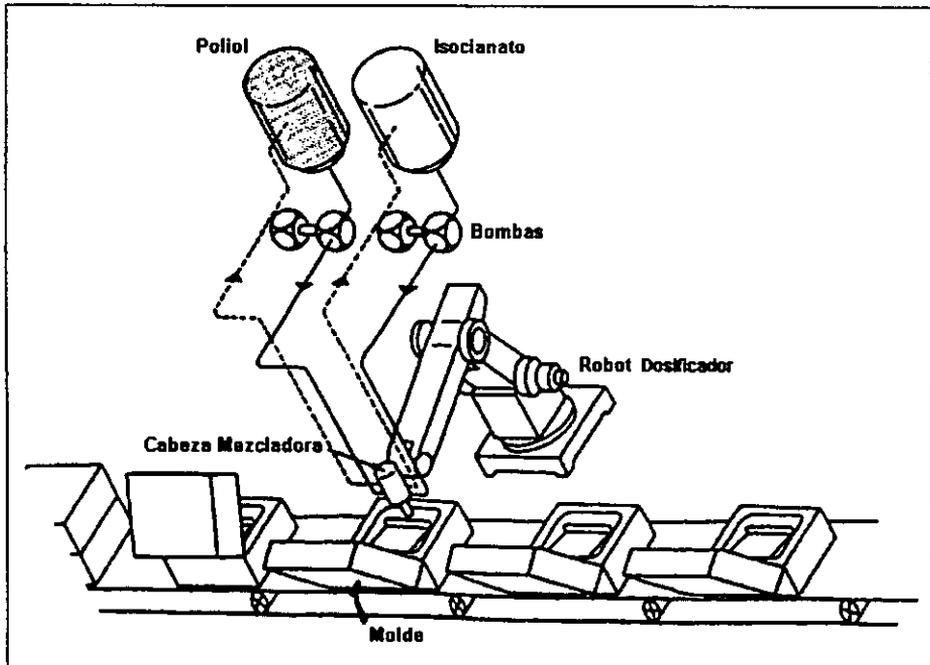


FIGURA 2.3B Producción de espuma moldeada flexible.

Debido a que las espumas de alta resiliencia tienden a colapsarse con escape excesivo del gas generado, el tamaño de los venteos debe ser controlado cuidadosamente.

Una temperatura controlada del molde desde el inicio de un proceso de inyección es muy importante para obtener piezas moldeadas sin problemas en la superficie.

Normalmente a mayor temperatura de molde, la piel de la pieza moldeada es más delgada y frágil.

⁸ Dispositivo para el cierre del molde.

Las espumas de HR tienen una variación muy amplia en su composición química, ya que mientras algunos sistemas requieren temperaturas de molde muy bajas (40 a 50°C), otros sistemas se comportan adecuadamente a temperaturas de rangos mayores (55 a 65°C).

Los moldes deberán considerar en su diseño una contracción de la pieza moldeada final de 2% en promedio.

La mayoría de procesos de espumas flexibles de alta resiliencia funciona mucho mejor cuando la temperatura del molde es controlada adecuadamente en rangos de 55 a 65°C.

Temperaturas superiores a este rango afectan la fluidez de la espuma y la presión interna dentro del molde.

2.3.1 AGENTE DESMOLDANTE

Sin la aplicación del agente desmoldante adecuado, será muy difícil desmoldear la pieza final del molde, ya que los poliuretanos en general son excelentes adhesivos.

Los desmoldantes más usados en piezas de poliuretano moldeadas son mezclas de "ceras" naturales y sintéticas.

El desmoldante óptimo debe tener un punto de fusión ligeramente abajo de la temperatura del molde. De esta forma se evaporará cualquier residuo del desmoldante, quedando así en la superficie del molde una capa uniforme de un producto "sólido" durante el proceso de la dosificación de la espuma. A medida que el molde alcanza la temperatura de desmoldeo, el desmoldante (sólido) se funde permitiendo así que la pieza moldeada pueda liberarse fácilmente. El desmoldante debe ser aplicado para cada pieza que se produzca.

Los agentes desmoldantes son caracterizados ya sea como "base agua" ó como "base solvente", sin embargo hoy día por razones ecológicas los base agua han tomado importancia muy relevante.

2.3.2 CARGAS

Cargas inorgánicas inertes son frecuentemente usadas intencionalmente para incrementar la densidad, soporte de carga y atenuación de ruidos.

Las cargas típicas incluyen diferentes grados de sulfato de bario y carbonato de calcio. Para poder utilizar las "cargas", éstas deben sacarse previamente.

Debido a la característica abrasiva de las cargas, estas pueden afectar las partes internas de las máquinas.

2.3.3 AGUA

El Agua es una fuente generadora de hidrógenos activos. El isocianato reacciona con agua para formar dióxido de carbono y moléculas de poliurea.

El gas CO_2 se difunde dentro de las burbujas nucleadas para ayudar a la expansión de la espuma.

Las moléculas de poliurea se insertan dentro del polímero e influyen favorablemente en las propiedades del polímero final.

2.3.4 SURFACTANTES

Prácticamente todas las espumas de poliuretano flexible son producidas con la ayuda de surfactantes basados en silicones.

En términos generales, todos los surfactantes deben cumplir las siguientes funciones:

- ♣ Disminuir la tensión superficial.
- ♣ Emulsificar los componentes incompatibles de una formulación.
- ♣ Promover la nucleación de las burbujas durante el mezclado.
- ♣ Estabilizar el crecimiento de la espuma, reduciendo la tensión en las paredes de las celdas.

De todas estas funciones, la estabilización de las paredes celulares es la más importante.

En la figura 2.4 se muestran los efectos básicos en la espuma al variar la concentración de surfactante.

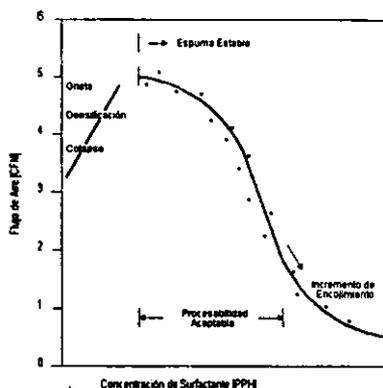


FIGURA 2.4 Efecto del silicón surfactante en la espuma.

FUENTE: AIR PRODUCTS.

2.3.5 CATALIZADORES

Fundamentalmente hoy en día todas las espumas de poliuretano que se fabrican y se comercializan contienen al menos un catalizador en su composición.

De muchos materiales investigados y estudiados, se encontró que las aminas y compuestos organometálicos fueron los más útiles para la reacción del polioli con el isocianato.

En la actualidad se pueden utilizar combinaciones de varios catalizadores a fin de tener un balance óptimo entre la reacción de extensión de la cadena (isocianato con hidroxilos) y la reacción de espumado (isocianato y agua).

La velocidad de formación del polímero y la velocidad de generación de gas deben de estar balanceados y fin de que el gas quede atrapado eficientemente en el polímero (en fase de gel) y las paredes de las celdas sean suficientemente resistentes para mantener su estructura sin riesgo de colapso o encogimiento.

Los catalizadores son también importantes para asegurar un curado total de la espuma. La selección de un sistema catalítico adecuado es complejo, ya que se requiere una revisión profunda en la literatura existente y de llevar a cabo experimentos en pequeña y mediana escala, y posteriormente en una línea de producción.

2.3.6 CATALIZADORES AMINICOS

En las espumas flexibles de poliuretano, las aminas terciarias son las más comúnmente usadas. Generalmente se les conocen como "catalizadores de soplado".

La mayoría de las aminas también ofrecen algún beneficio en la reacción de gelado. La acción catalítica de las aminas es debida a la presencia de un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno.



El impedimento estérico sobre el átomo de nitrógeno y el efecto electrónico de los grupos sustituibles son los factores más importantes que influyen en la relativa actividad catalítica de varias aminas.

En los sistemas de poliuretano el tipo de amina y su concentración deben ser seleccionadas para satisfacer los requerimientos de proceso, tales como:

Tiempo de cremado⁹, y tiempo de curado¹⁰ de la espuma en su superficie.

La selección de la amina podría también afectar las propiedades de la espuma, tales como: flujo de aire a través de la espuma y capacidad de carga.

Algunas aminas imparten un olor característico a la espuma, la cuál podría limitar su uso en aplicaciones tales como "colchones y mobiliario" para hospitales y hoteles. El uso de aminas más volátiles ayuda a reducir el olor del producto final.

Las compañías más importantes en la venta de catalizadores para uretano son:

⁹ Tiempo a partir de que se mezcla el poliol y el isocianato hasta el inicio de su reacción.

¹⁰ Tiempo a partir de que se mezcla el poliol y el isocianato hasta que la mezcla toma consistencia.

| COMPañÍA | MARCA REGISTRADA |
|-------------------------|------------------|
| Air Products | Dabco, Polycat |
| Cosan Chemical Co. | Cocure |
| Enterprise Chemical Co. | Kao Lizer |
| Kao Corporation | Kao Lizer |
| Merk & Co. | Metasol |
| Rohm & Haas Co. | DMP |
| Texaco Chemical Co. | Texacat |
| TH. Goldschmidt Co. | Kosmos, Tegoamin |
| Toyo Soda Co. | Toyocat |
| Osi Co. | Niax |
| Witco Chemical Co. | Fomrez |

TABLE 2.2 Compañías más importantes en la venta de catalizadores para uretano.

FUENTE: ICI POLYURETHANE BOOK.

2.3.7 ADITIVOS

Existen varios aditivos que pueden ser incorporados al sistema de poliuretano, los cuales imparten propiedades específicas a los productos finales. Dentro de los más usados, podemos mencionar los siguientes:

| ADITIVO | TIPO DE MATERIAL | FUNCIÓN EN LA ESPUMA |
|--------------------------------|---|---|
| Catalizador | Amina Terciaria | Acelerar la reacción entre Poliol e Isocianato |
| Agentes extendedores de cadena | Compuestos Organometálicos Poliol Poliaminas | Promover el entrecruzamiento del Polímero |
| Agentes de soplado | Agua (reacciona con isocianato formando CO ₂) | Forma estructuras espumadas (celdas) |
| Surfactantes | Silicones | Ayuda a mantener estable el proceso de espumado |
| Pigmentos | Carbón Black | Para observar diferentes grados de espuma y por razones estéticas |
| Cargas | Partículas Inorgánicas | Modificar las propiedades (estabilidad dimensional y comportamiento de fuego) |
| Retardantes de Flama | Compuestos Halogenados y Fosforados | Para reducir la flamabilidad |

TABLE 2.3 Aditivos para espuma de poliuretano.

FUENTE: ICI POLYURETHANES BOOK

2.3.8 COLORANTES

Muchas espumas de poliuretano flexible usan un colorante específico (como código) para ser diferenciados. El color depende del uso específico que va a tener la espuma. También se utilizan los colorantes para proteger y eliminar el amarillamiento normal que tiene la espuma debido a la oxidación de la misma por la acción de los rayos ultravioleta de la luz solar.

2.3.9 ESTABILIZADORES DE UV

Todos los poliuretanos basados en isocianatos aromáticos como el TDI y el MDI cambiarán su color de amarillo a oscuro debido al envejecimiento que sufre la espuma por la acción de la luz.

Existen sin embargo agentes protectores de los rayos UV del sol tales como los hidroxibenzotriazoles, butilcatecol, hidróxibenzofenonas y algunos pigmentos inorgánicos.

2.3.10 RETARDANTES DE FLAMA

Los poliuretanos flexibles de baja densidad y celda abierta tienen grandes superficies de contacto y gran permeabilidad al aire, sin embargo se podrían quemar y presentar una fuente de ignición debido al oxígeno que tiene la estructura celular.

Los retardantes de flama se adicionan a los sistemas de poliuretano para reducir la flamabilidad de la espuma. Los más usados son compuestos fosforados y clorados como el tricloro propil fosfato (TCPP).

2.3.11 BACTERICIDAS

En algunos casos y en ciertas ocasiones el calor y la alta humedad, pueden hacer a una espuma susceptible de ser atacada por microorganismos. Cuando estos llegan a ser el problema, es necesario el uso de aditivos contra bacterias y hongos durante la producción de la espuma.

2.3.12 PLASTIFICANTES

Ciertas ocasiones algunos plastificantes líquidos no reactivos han sido usados para suavizar la espuma ó para reducir la viscosidad para mejorar el proceso. El efecto de suavidad que producen en la espuma se compensa mediante el uso de un polioliol de bajo peso equivalente, de manera que se pueda obtener una estructura polimérica de alto entrecruzamiento. Estos materiales incrementan la densidad de la espuma final y normalmente afectan las propiedades fisico-mecánicas de la espuma.

2.3.13 ABRIDORES DE CELDA

En algunas espumas de poliuretano flexible es necesario adicionar abridor de celda para producir espuma que no sufra contracción después de su enfriamiento.

Algunos aditivos que inducen la apertura de celda son: silicones, antiespumantes, ceras, y algunos polioles con alto contenido de óxido de etileno.

2.3.14 AGENTES ANTIESTÁTICOS

Algunas espumas flexibles de poliuretano son empleadas en la producción de empaques y otras aplicaciones en donde se desea minimizar la resistencia eléctrica de la espuma. Este efecto es logrado mediante el uso de sales metálicas ionizables, sales de ácido carboxílico y ésteres fosfatados.

2.4. MAQUINARIA Y EQUIPO

Existen dos métodos básicos para procesar espuma de poliuretano flexible: Utilizando máquinas de alta y baja presión (Figuras 2.5 y 2.6) . El uso de una u otra máquina depende de la pieza a fabricar (tamaño, peso), las presiones utilizadas en cada caso son:

- baja presión 50 - 200 PSI
- alta presión 1000 - 3500 PSI

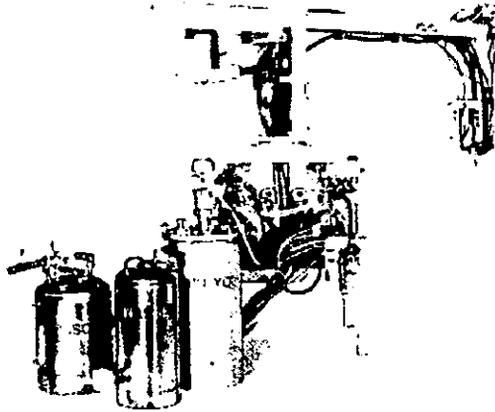


FIGURA 2.5 Máquina de Baja presión para producir espuma de Poliuretano Flexible.

FUENTE: ELABTOGRAN GMBH / BASF CORP.

Independientemente de la técnica empleada existen algunos elementos comunes, necesarios para una producción efectiva:

- ❑ Materias primas a utilizar
- ❑ Bombas de dosificación
- ❑ Cabezal mezclador
- ❑ Sistema de control de temperatura
- ❑ Tablero de control
- ❑ Tanques para almacenamiento de material (con presión y agitación con doble pared)

2.4.1 MATERIAS PRIMAS

Pueden ser suministradas en tambos, en carros tanque ó en bolsas plásticas (TOTES). Cuando se suministran materiales en carro-tanque, estos son descargados normalmente en tanques de almacenamiento, propiedad del cliente.

El manejo de materiales en carro-tanque puede representar un ahorro económico, ya que el embalaje (tambores) no serán necesarios.

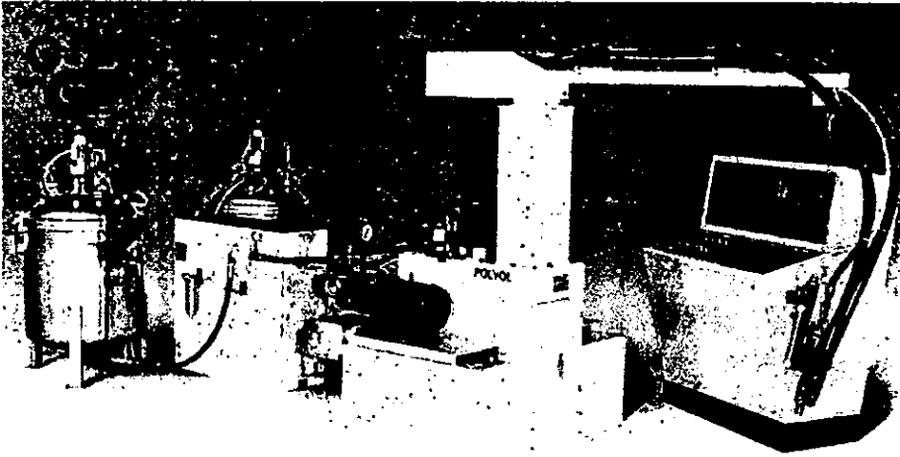


FIGURA 2.6 Máquina de Alta presión para producir espuma de Poliuretano Flexible.

FUENTE: ELASTOGRAN GMBH / BASF CORP.

2.4.2 BOMBA DE DOSIFICACIÓN

Las bombas son componentes esenciales en máquinas de alta y baja presión. Independientemente de que tipo de máquina las use, las bombas deben de ser capaces de proporcionar un alto grado de seguridad y consistencia en la dosificación (normalmente no debe haber variaciones mayores de $\pm 1\%$).

La capacidad de las bombas puede ser desde dosificar pocos gramos por segundo hasta varios kgs. por minuto. En el caso de máquinas que no se utilicen en procesos continuos, es necesario que tengan sistema de recirculación para garantizar que el material será dosificado homogéneamente.

Si se utilizan materiales conteniendo "cargas abrasivas" será necesario que se utilicen bombas de diseño especial.

Existen básicamente dos tipos diferentes de bombas para máquinas de alta presión:

- ✓ De pistón.
- ✓ De engranes.

Algunos materiales muy viscosos requieren bombas especiales de alta potencia, a fin de que sean dosificados adecuadamente.

En las figuras 2.7A y 2.7B se muestran esquemáticamente los componentes de una máquina de alta y baja presión.

2.4.3 CABEZAL MEZCLADOR

Existen diferentes tipos de cabezales dependiendo del fabricante del equipo. Se considera que el cabezal mezclador dentro de una máquina, es la parte que tiene involucrada mas tecnología en su construcción (fig. 2.8 y 2.9).

2.4.4 SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA

Un buen control de temperatura es esencial para mantener consistencia en la producción de espuma. Sobre todo en máquinas de alta presión es donde debe ser más estricto el control de temperatura debido al calor que se genera al recircular los materiales a alta presión.

No es común observar incrementos de temperatura de 10 a 15° F. Todas las máquinas están equipadas con sistemas de enfriamiento y calefacción, a fin de que puedan mantener siempre condiciones de temperatura óptimas para procesar los sistemas de poliuretano, sin que le afecten las condiciones ambientales de temperatura.

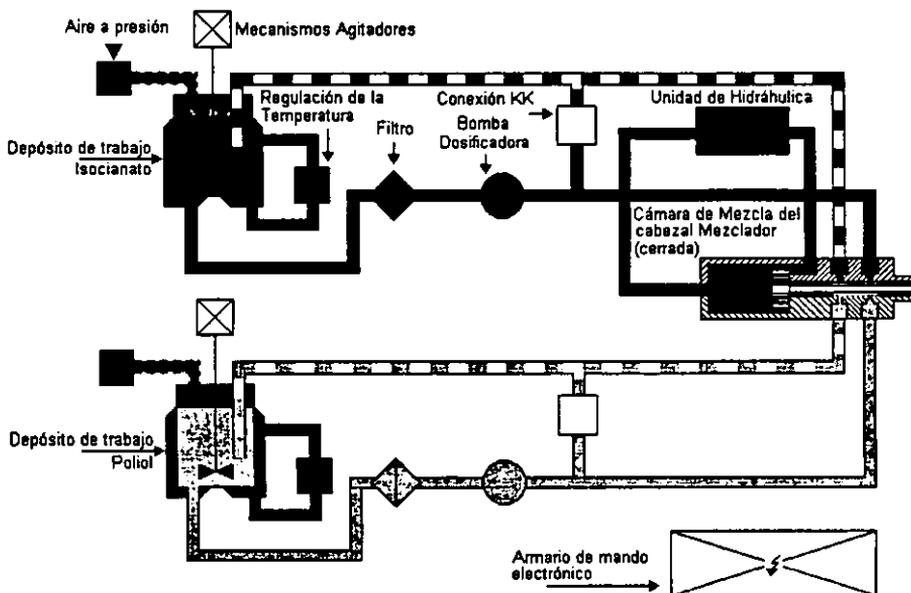


FIGURA 2.7A Componentes de una máquina de alta presión.

FUENTE: ELASTOGRAN GMBH / BASF CORP.

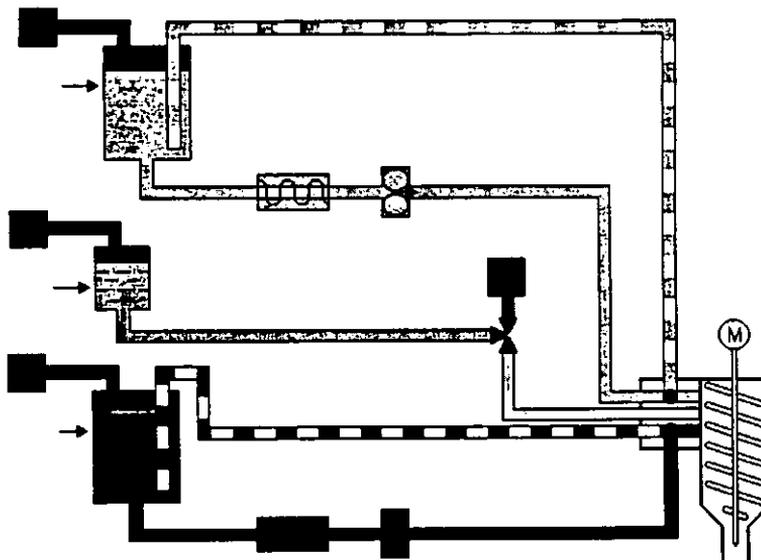


FIGURA 2.7B Componentes de una máquina de baja presión.

FUENTE: ELASTOGRAN GMBH / BASF CORP.

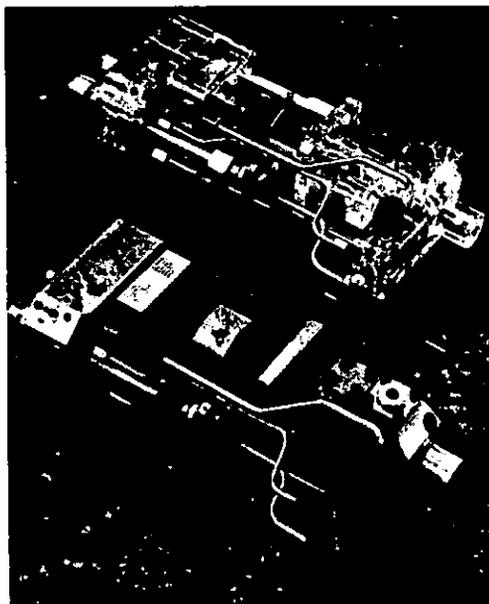


FIGURA 2.8 Cabezas de alta presión.

FUENTE: ELASTOGRAN GMBH / BASF CORP.

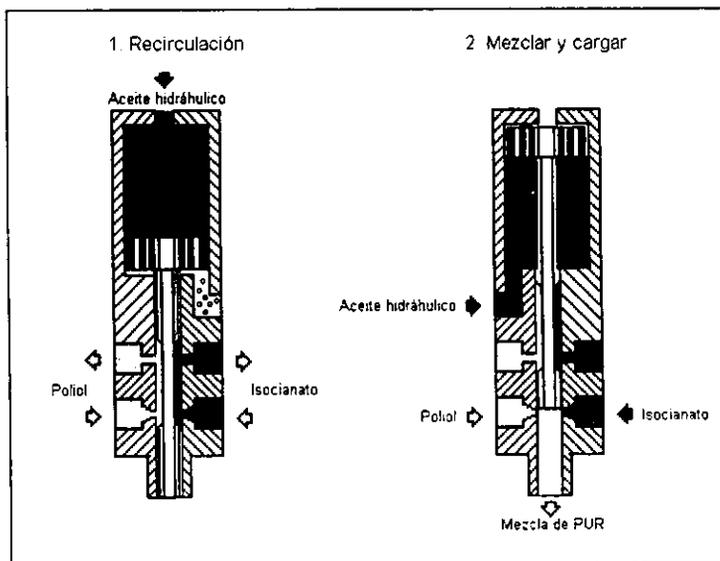


FIGURA 2.9 Diagrama esquemático de cabezas de alta presión.

FUENTE: ELASTOGRAN GMBH / BASF CORP.

2.4.5 TABLERO DE CONTROL

Las máquinas pueden ser operadas automática y manualmente desde el tablero de control. Este permite mantener controladas por medio de un PLC todas las variables del proceso, como son: cantidad de material a inyectar, temperatura de materiales, temperatura de moldes, secuencia de inyección e inclusive se pueden establecer controles estadísticos del proceso.

2.4.6 TANQUES DE ALMACEN DE MATERIAL

Para poder garantizar que los materiales mantengan su temperatura, presión y homogeneidad bajo control, se utilizan tanques metálicos de doble pared con recirculación y con agitación a baja velocidad.

La mayoría de las máquinas de alta y baja presión están acondicionadas con este tipo de tanques. Normalmente son construidos con acero al carbón y la capacidad de estos puede ser desde 20 hasta 500 litros, además de que pueden ser equipados con un sistema automático de llenado.

CAPÍTULO III

QUÍMICA BÁSICA DEL POLIURETANO

La química del poliuretano está basada en la reacción de isocianatos con compuestos que tengan hidrógenos activos. Los isocianatos son compuestos que contienen uno ó más grupos reactivos (N=C=O). Este grupo reacciona con átomos de hidrógeno que están unidos a átomos más electronegativos que el carbono.

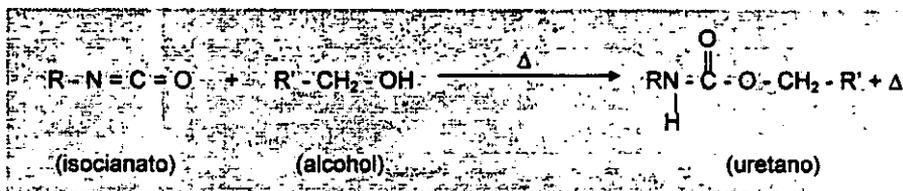
Los compuestos que tienen hidrógeno activo y que son de interés en la producción de espuma de poliuretano, se enlistan en la tabla 3.1.

La química básica del poliuretano no es difícil, la complejidad de la operación de espumado es debido al hecho de que tres reacciones básicas se llevan a cabo al mismo tiempo y a diferentes velocidades, estas reacciones son:

- ◇ REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN
- ◇ REACCIÓN DE FORMACIÓN DE GAS
- ◇ REACCIÓN DE ENTRECruzAMIENTO

3.1 REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

Esta reacción se efectúa entre un isocianato y un alcohol como sigue:



REACCIÓN 3.1 Obtención de uretano.

| NOMBRE | ESTRUCTURA TÍPICA | VELOCIDAD DE REACCIÓN RELATIVA A 25°C |
|------------------------------|---|---------------------------------------|
| Amina Primaria (Alifática) | RNH_2 | 100,000 |
| Amina Secundaria (Alifática) | R_2NH | 20,000 a 50,000 |
| Amina Primaria (Aromática) | Ar-NH_2 | 200 a 300 |
| Hidroxiolos Primarios | $\text{R-CH}_2\text{OH}$ | 100 |
| Agua | H-O-H | 100 |
| Ácido Carboxílico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-C-OH} \end{array}$ | 40 |
| Hidroxiolo Secundario | $\text{R}_2\text{CH-OH}$ | 30 |
| Urea | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RNH-C-NHR} \end{array}$ | 15 |
| Hidroxiolos Terciarios | $\text{R}_3\text{-C-OH}$ | 0.5 |
| Uretano | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-NHC-OR} \\ \text{R-C-CH}_2 \end{array}$ | 0.3 |
| Amida | $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$ | 0.1 |

TABLA 3.1 Compuestos con hidrógenos activos en orden decreciente de reactividad con isocianatos.

FUENTE: ICI POLYURETHAN BOOK.

Este es un proceso de adición en el cuál el calor (Δ) de la reacción 3.1 es aproximadamente 24 Kcal/mol de uretano.

Esta reacción conduce a una ruta directa para entrecruzar polímeros como se ilustra en la fig. 3.1.

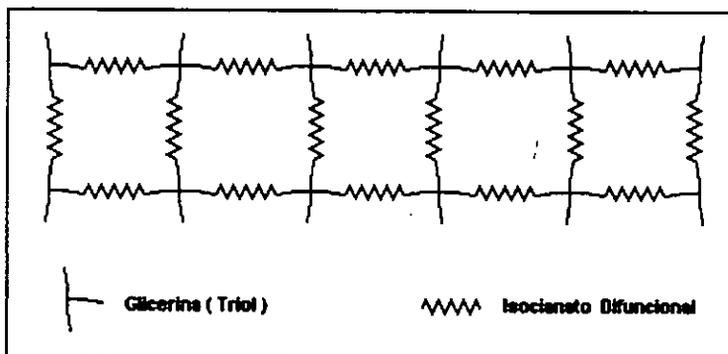
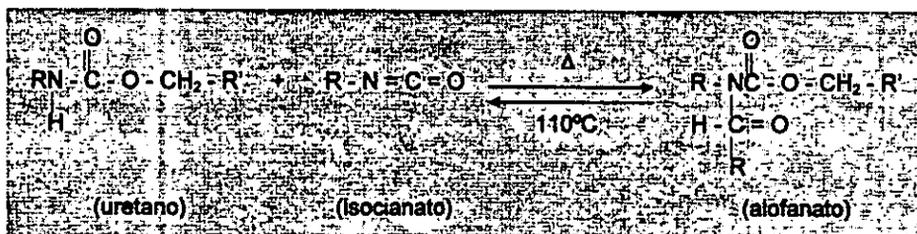


FIGURA 3.1 Entrecruzamiento en polímeros de poliuretano.

El uretano posteriormente reacciona con isocianato adicional para formar un alofanato.



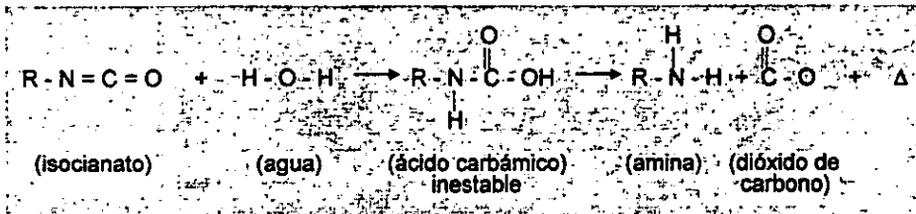
REACCIÓN 3.2 Obtención de alofanato.

Aquí hay que hacer notar, que la formación de alofanato es una reacción reversible a alta temperatura.

3.2 REACCIÓN DE FORMACIÓN DE GAS

La formación de gas involucra la reacción entre un isocianato con agua, para formar un compuesto amínico aromático más dióxido de carbono, en una reacción de dos pasos.

El dióxido de carbono es el causante de la formación de las celdas y del espumado del poliuretano.

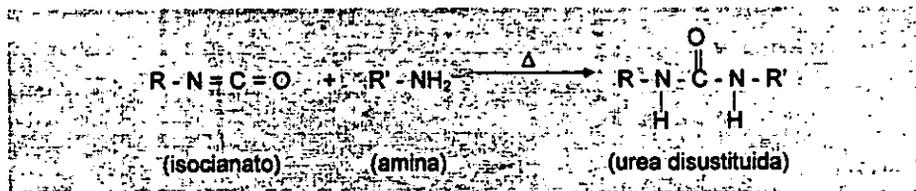


REACCIÓN 3.3 Formación de un compuesto amínico aromático + dióxido de carbono.

El producto intermedio de la reacción 3.3 es térmicamente inestable (ácido carbámico), el cual, espontáneamente se descompone en una amina y dióxido de carbono.

3.3 REACCIÓN DE ENTRECruzAMIENTO

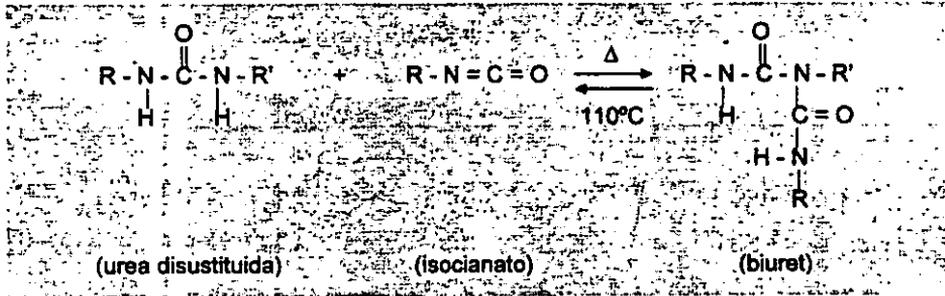
En el entrecruzamiento la amina generada en la reacción de generación de gas reacciona con mas isocianato para formar una urea disustituida, la cual entrecruza el polimero de uretano.



REACCIÓN 3.4 Formación de urea disustituida.

El calor total generado es aproximadamente 47 Kcal por mol de agua.

Otro método conceptual de entrecruzamiento del polímero de uretano es mediante la reacción de un hidrógeno de la urea disustituida con un grupo isocianato libre para formar fuertes uniones de biuret.



REACCIÓN 3.5 Formación de biuret.

3.4 COMPONENTES BÁSICOS DE LA ESPUMA

Las formulaciones de espuma flexible de alta resiliencia contienen normalmente diferentes componentes seleccionados para obtener una espuma con características predeterminadas.

En la tabla 3.2 se menciona los ingredientes más comunes y los niveles de concentración usados en la producción de espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia.

| COMPONENTE | PARTES EN PESO |
|------------------------|----------------|
| Poliol Poliéter | 100.0 |
| Cargas Inorgánicas | 0.0 a 150 |
| Agua | 1.5 a 5.0 |
| Surfactante de Silicón | 0.5 a 2.5 |
| Catalizador Aminico | 0.1 a 1.0 |
| Catalizador Mecánico | 0.01 a 0.5 |
| Agentes de Espumado | 0.0 a 35.0 |
| Isocianato | 25.0 a 75.0 |

TABLA 3.2 Formulación básica para espuma de poliuretano flexible (HR).

FUENTE: POLIOLES S.A. DE C.V.

El papel específico de cada componente dentro de la producción de la espuma de poliuretano, se describe a continuación:

3.4.1 POLIOLES

El poliol es la fuente de aportación de grupos hidroxilo en la reacción del poliuretano. Los polioles son compuestos hidroxílicos polifuncionales.

Las propiedades y el procesamiento de la espuma son ampliamente influenciadas por el tipo de poliol que se utilice.

Los polioles se pueden agrupar dentro de las siguientes categorías como se observa en la tabla 3.3.

Los polioles poliéter son compuestos polihidroxilados producidos mediante la reacción de óxido de propileno y/o óxido de etileno (oxalcanos) con un iniciador para obtener polioles de un peso molecular promedio predeterminado.

La funcionalidad ó número de grupos reactivos de los polioles está en el rango de 2 a 8, dependiendo del iniciador usado en su producción.

La selección de un iniciador depende frecuentemente del costo del mismo. Por ejemplo, en Estados Unidos y México se utiliza glicerina como iniciador principal para los trioles, mientras que en Europa se ha utilizado más comúnmente trimetilolpropano.

Las características del polímero final dependen en particular del poliol que se utilice. Si se hace reaccionar un poliol de alta funcionalidad y bajo peso molecular con un isocianato, se obtendrá un polímero compacto rígido.

La reacción de un diisocianato con trioles de alto peso molecular (funcionalidad 3), da lugar a una cadena lineal, la cuál es característica de la espumas flexibles.

Es posible hacer varias combinaciones de estas estructuras físicas con las cuales se obtienen igualmente una gran variedad de productos finales.

Los polioles son productos que se pueden combinar con diferentes ingredientes en cantidades similares para producir una infinidad de productos.

El producto final dependerá de los parámetros de proceso como: temperatura, presión, mezclado y orden en que se mezclen los productos.

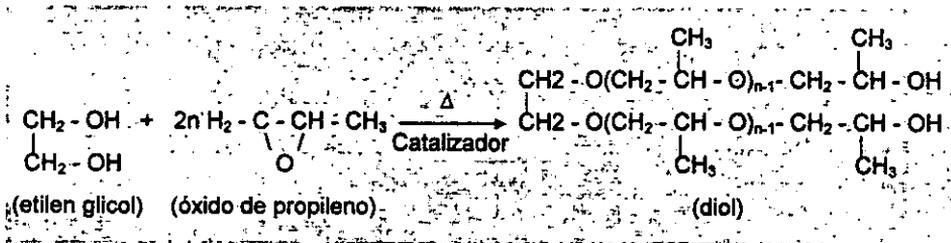
| INICIADORES | |
|-----------------------------------|--|
| Dioles (Difuncional) | Propilenglicol Etilénglicol Agua Metildietanolamina Glicerina |
| Trioles (Trifuncional) | Trimetilolpropano 1,2,6 Hexanotriol Trietanolamina Ácido Fosfórico Triisopropanolamina |
| Tetrioles (Tetrafuncional) | Pentaeritritol Metil-Blucosida Etilendiamina Toluen Diamina |
| Pentoles (Pentafuncional) | DietilenaTriamina |
| Hexóles (Hexafuncional) | Sorbitol |
| Sacarosa | Sacarosa |

TABLA 3.3 Polioles iniciadores.

FUENTE: REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA 3.

3.4.2 PREPARACIÓN DEL POLIOL

Como se ha establecido antes, un polioli poliéter resulta de la reacción de un óxido orgánico (óxido de propileno) y un iniciador, conteniendo 2 ó más átomos de hidrógeno activos. El hidrógeno activo en presencia de un catalizador base inicia la apertura del anillo y la adición del óxido, la cuál es continuada hasta que se obtiene el peso molecular deseado. Si el iniciador tiene dos hidrógenos activos, el resultado será un diol. (ver reacción 3.6).

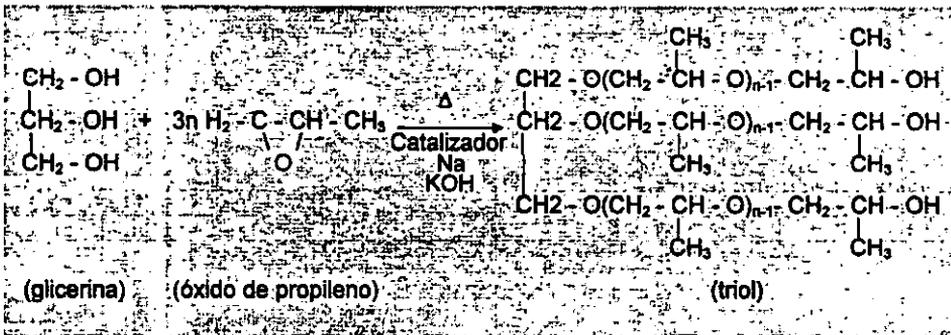


REACCIÓN 3.6 Obtención de un diol.

Si un iniciador trifuncional, como la glicerina es utilizado, la adición de óxido producirá un crecimiento de la cadena en tres direcciones dando como resultado un triol. (ver Reacción 3.7).

Estas reacciones son exotérmicas. El óxido de propileno libera aproximadamente 22 Kcal/mol.

Ambas reacciones (3.6) y (3.7) son llevadas a cabo a temperaturas y presión elevadas en presencia de un catalizador como sodio ó hidróxido de potasio.



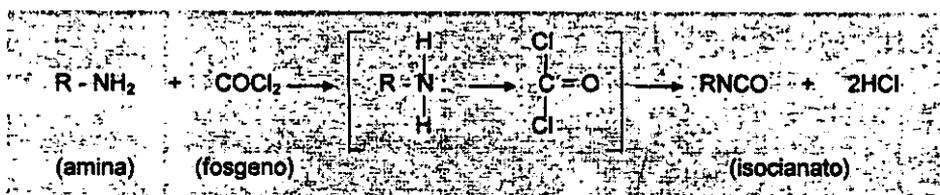
REACCIÓN 3.7 Obtención de un triol.

3.4.3 ISOCIANATOS

Los isocianatos son la fuente de aportación de los grupos (NCO) para que reaccionen con los grupos funcionales del polioli, agua y los entrecruzadores de la formulación.

Todos los isocianatos usados hoy día contienen cuando menos dos grupos de isocianato por molécula.

Los métodos comercialmente más viables para producir isocianatos están basados en la fosgenación de una amina.



REACCIÓN 3.B Formación de isocianato.

La reacción es llevada a cabo normalmente en un solvente aromático clorado, el cuál se utiliza para remover el exceso de fosgeno en las etapas de purificación posteriores.

3.4.4 TDI (TOLUEN DIISOCIANATO)

El TDI es el isocianato comercialmente más utilizado en la fabricación de espumas flexibles de poliuretano de alta resiliencia. Durante el proceso de fabricación del TDI se obtiene una mezcla de isómeros (2,4 toluen diisocianato y 2,6 toluen diisocianato) ver fig. 3.2.

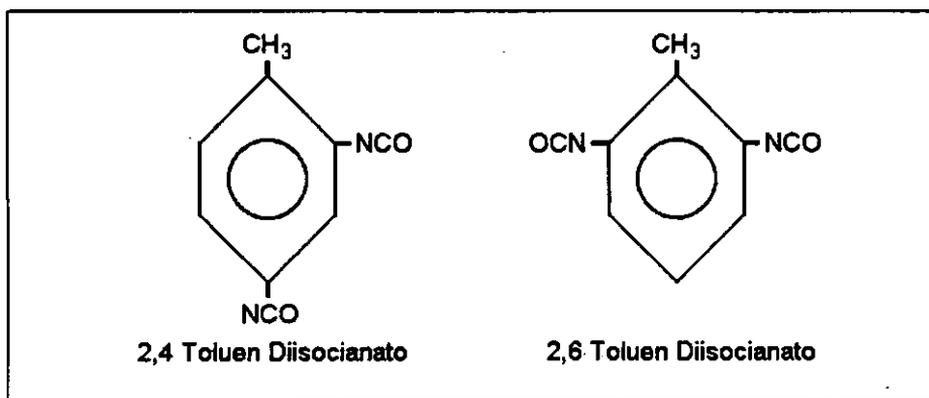


FIGURA 3.2 Isómeros de TDI.

El proceso de fabricación del TDI, se muestra esquemáticamente en el siguiente diagrama a bloques (fig. 3.3).

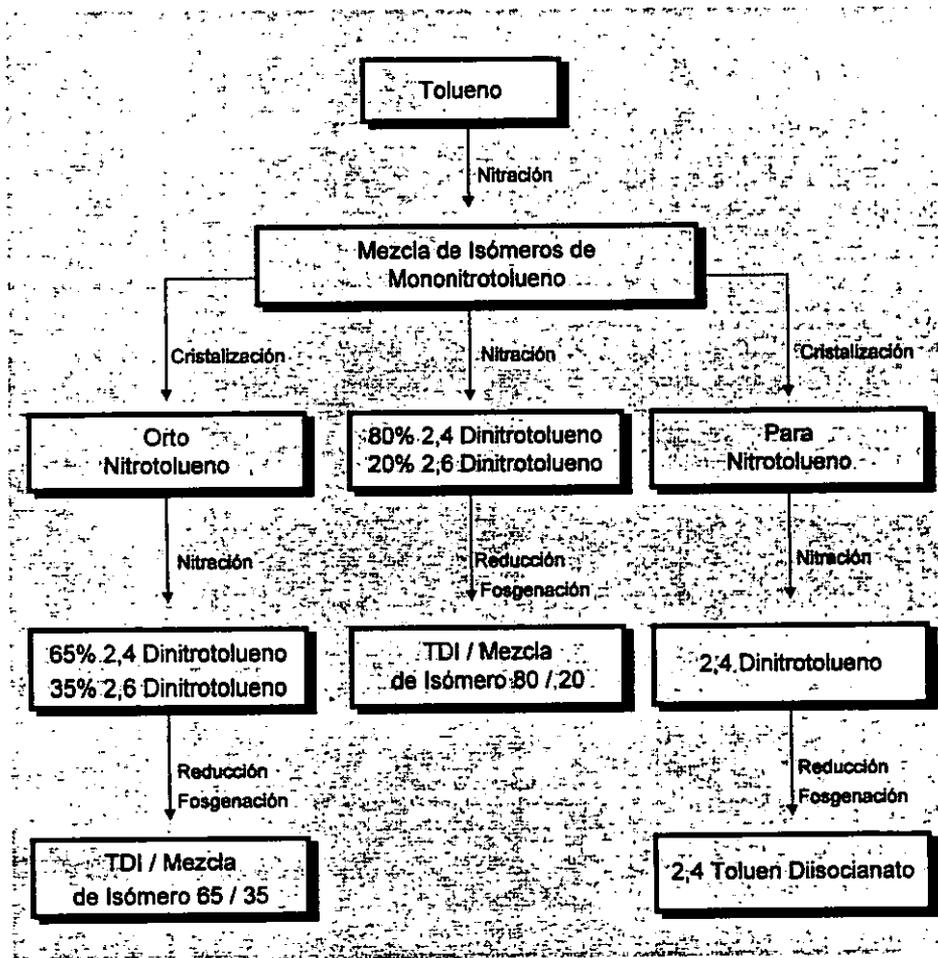


FIGURA 3.3 Proceso de Fabricación del TDI.
FUENTE: REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA 3.

3.4.5 MDI (METIL DIFENIL ISOCIANATO)

El MDI es otro de los isocianatos de importancia comercial, el cuál es utilizado en grandes cantidades en la producción de diferentes tipos de poliuretano y en combinación con el

TDI es utilizado para la producción de acojinamientos de mejores propiedades físico-mecánicas.

El MDI es preparado a partir de anilina, formaldehído y fosgeno de acuerdo al diagrama mostrado en la figura 3.4.

Los isocianatos base MDI que tienen importancia para la elaboración de espumas flexibles de poliuretano son los MDI's poliméricos y los MDI's puros. Al igual que el TDI, también se obtiene como una mezcla de isómeros 2,4 y 4,4 metil difenil isocianato.

3.4.6 PREPOLÍMEROS

Los prepolímeros son productos líquidos intermedios entre un monómero y un polímero plástico.

Los prepolímeros son formados reaccionando un exceso ya sea de poliol ó isocianato por lo que el producto es líquido y contiene los grupos reactivos funcionales del reactivo en exceso.

Los prepolímeros ofrecen las siguientes ventajas:

- ◊ Un riesgo reducido a la generación de vapores, debido al incremento del peso molecular del Isocianato.
- ◊ Incremento de viscosidad permitiendo un mejor mezclado entre los componentes.
- ◊ Mejora en las propiedades de dureza de la espuma y otras propiedades físico-mecánicas (resistencia a la compresión, mejor fatiga dinámica, mejor confort).

Un prepolímero se obtiene solamente cuando se adiciona una cantidad suficiente de isocianato a fin de que reaccione con todos los grupos hidroxilo que haya disponibles (reacción 3.9).

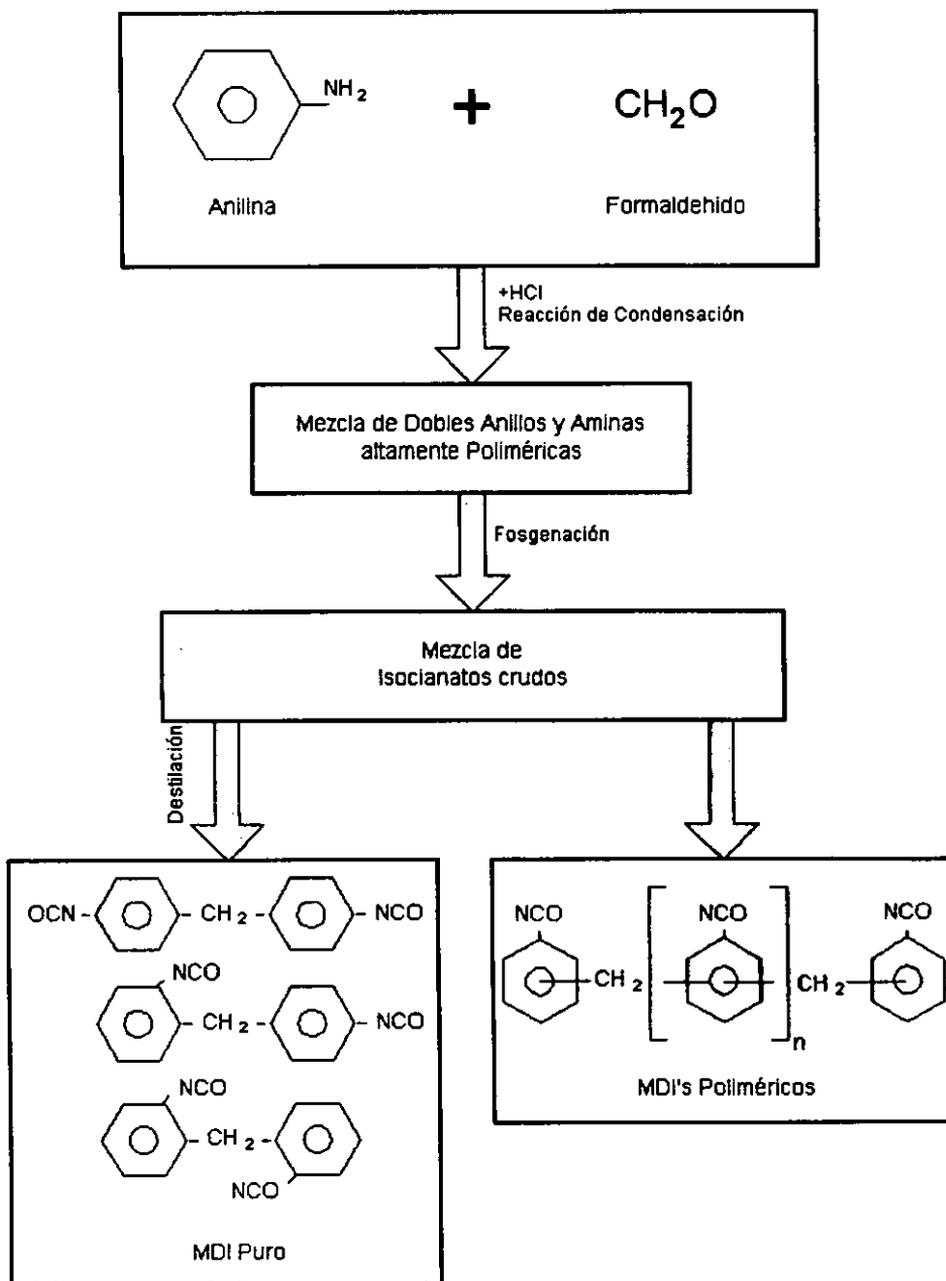
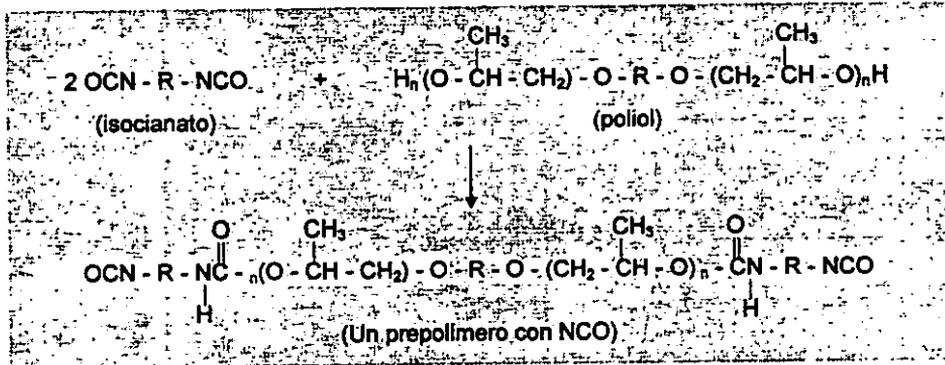


FIGURA 3.4 Proceso general para la producción de MDI.

FUENTE: REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA 3.



REACCIÓN 3.9 Obtención de un prepolimero.

3.4.7 ÍNDICE DE ISOCIANATO

La cantidad de isocianato requerida para reaccionar con el polioliol y cualquier otro aditivo reactivo es calculada en términos de los equivalentes estequiométricos.

Esta cantidad de isocianato estequiométricamente y teóricamente calculada, puede ser ajustada hacia arriba o hacia abajo, dependiendo del tipo de sistema y de las propiedades requeridas.

La cantidad de isocianato usada en relación a la cantidad teórica equivalente, es conocida como "índice de isocianato".

$$\text{Índice de isocianato} = \frac{\text{cantidad de isocianato usada}}{\text{cantidad teórica de isocianato requerida}} \times 100$$

La variación del índice de isocianato en la producción de una espuma flexible, tiene un efecto muy marcado sobre la dureza de la espuma final.

La dureza de las espumas moldeadas puede ser también ajustada, variando el índice de isocianato.

En procesos comerciales, la dureza de la espuma podría requerir ajustes de molde a molde.

El rango más común para el índice de isocianato en la producción de una espuma de poliuretano es de 85 a 110.

Al incrementar el índice de isocianato, se puede afectar también el perfil de la reacción del sistema.

CAPÍTULO IV

CALCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Con cualquier formulación de poliuretano se debe hacer el calculo estequiometrico, a fin de garantizar que se utilizarán las cantidades exactas de isocianato para reaccionar con la cantidad precisa de polioli y agua.

Los demás componentes de la formulación pueden ser considerados como inertes. Sin embargo, en casos en que otros componentes de la formulación reaccionen con el isocianato, se deberá incluir dentro del cálculo estequiometrico.

El método más usado para expresar los cálculos de las formulaciones, es el de tomar como base 100 partes en peso de polioli.

Antes de poder analizar las ecuaciones para los cálculos estequiometricos de la espuma, considero conveniente mencionar las siguientes definiciones:

4.1. NÚMERO DE HIDROXILO (OH)

Es una medida del número de grupos reactivos en el polioli. Este es expresado como en miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalentes al contenido de hidroxilo de un gramo de polioli ó cualquier otro compuesto que contenga hidroxilos.

$$(\text{N}^{\circ} \text{ de Hidroxilos}) \quad \text{OH} = [56.1 \times 1000] / \text{peso equivalente} \quad (4.4.1)$$

En donde 56.1 es el peso atómico del hidróxido de potasio y 1000 es el número de miligramos en un gramo de muestra. En la práctica, el número de OH para cada polioli es proporcionado por el proveedor.

4.2. FUNCIONALIDAD

La funcionalidad del isocianato es el número de sitios reactivos en una molécula. Para polioles se usa generalmente una funcionalidad promedio.

$$\text{Funcionalidad promedio} = \frac{\text{moles totales de OH}}{\text{moles totales de poliol}} \quad (4.4.2)$$

4.3. PORCENTAJE DE AGUA

Es el agua residual en el poliol que proviene del uso de soluciones acuosas de catalizadores ó del proceso de limpieza del reactor. Este valor generalmente debe de ser menor de 0.05% y normalmente no es tomado en cuenta en el cálculo a menos que el contenido de agua adicionado a la formulación sea alto.

4.4. NUMERO ÁCIDO

Es una medida más eficaz que la determinación del PH. Se obtiene por métodos analíticos al determinar la cantidad de acidez residual en el poliol. Se reporta al igual que el número de hidroxilos en mg de KOH.

4.5. PH

Es la medición de la concentración del ion hidrógeno en una solución acuosa y no puede ser medido directamente en polioles.

Frecuentemente se mide un ph aparente usando una solución de poliol en isopropanol y agua ó metanol y agua en diferentes proporciones. El valor obtenido es dependiente del alcohol usado y de la proporción con el agua. Sin embargo, este valor obtenido puede ser utilizado como un chequeo de control de calidad, pero no puede ser usado en cálculos.

En algunas ocasiones cuando se conoce el porcentaje de grupos hidroxilos, el número de hidroxilos se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\text{N}^\circ \text{ de hidróxilo} = 33 \times \% \text{ OH} \quad (4.4.3)$$

En donde la constante 33 es obtenida como resultado de reducir algunas constantes de la ecuación.

Para mezclas de polioles, el número de hidroxilos de la mezcla está dado por la siguiente ecuación:

$$\text{N}^\circ \text{ hidroxilos } \text{OH}_m = \text{N}^\circ \text{ hidroxilos}_A (\% \text{ peso del poliol A}) + \text{N}^\circ \text{ hidroxilos}_B (\% \text{ peso del poliol B}) + \dots + \text{N}^\circ \text{ hidroxilos}_N (\% \text{ peso del poliol N}) \quad (4.4.4)$$

4.6 PESO EQUIVALENTE DEL POLIOL

Es el peso de un compuesto por grupo reactivo OH.

$$\text{Peso equivalente} = \text{Peso molecular} / \text{funcionalidad} \quad (4.4.5)$$

Debido a que los polioles usados en una formulación son varios y tienen equivalentes diferentes, se calcula un peso equivalente promedio con la siguiente ecuación:

$$\text{Peso equivalente} = [56.1 \times 1000] / [\text{N}^\circ \text{ de OH} + \text{N}^\circ \text{ ácido}] \quad (4.4.6)$$

Para la mayoría de polioles usados hoy en día el número de ácido es muy bajo y puede ser omitido, a menos de que su valor sea mayor que 1.0.

4.6.1 PESO EQUIVALENTE DE UNA MEZCLA DE POLIOLES

Para sistemas de poliuretanos basados en una mezcla de diferentes polioles, se puede usar el resultado de la ecuación 4.4.4 para calcular el equivalente de la mezcla.

$$\text{Peso equivalente}_{(mezcla)} = \frac{[56.1 \times 1000]}{[\text{OH}_m + \text{N}^\circ \text{ácido}]} \quad (4.4.7)$$

En donde el N° ácido de la mezcla se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{N}^\circ \text{ácido}_{(mezcla)} = \frac{\text{N}^\circ \text{ácido} \cdot \text{A} (\% \text{ peso poliol A})}{100} + \frac{\text{N}^\circ \text{ácido} \cdot \text{B} (\% \text{ peso poliol B})}{100} \quad (4.4.8)$$

Alternativamente el peso equivalente de una mezcla de polioles está dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Peso equivalente}_{(mezcla)} = \frac{100}{\frac{\% \text{ peso poliol A}}{\text{Peso eq. poliol A}} + \frac{\% \text{ peso poliol B}}{\text{Peso eq. poliol B}}} \quad (4.4.9)$$

4.7. ISOCIANATOS

4.7.1 PESO EQUIVALENTE DE UN ISOCIANATO

Es el peso de un compuesto por gramo reactivo NCO. Este se calcula a partir del contenido de NCO en el compuesto.

$$\text{Peso equivalente} = \left[\frac{42 \cdot X}{100} \right] / \% \text{NCO} \quad (4.4.10)$$

En donde la constante 42 es igual al peso atómico del grupo NCO.

4.7.2 EQUIVALENTE DE UNA MEZCLA DE ISOCIANATOS

Para un sistema de poliuretano utilizando una mezcla de isocianato su equivalente químico se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Peso equivalente}_{\text{(mezcla)}} = \frac{100}{\frac{\% \text{ peso Isoc A}}{\text{peso eq. Isoc A}} + \frac{\% \text{ peso Isoc B}}{\text{peso eq. Isoc B}}} \quad (4.4.11)$$

4.7.3 PESO EQUIVALENTE DEL AGUA

El agua reacciona con dos grupos isocianato, por lo cuál el peso equivalente está dado por la ecuación:

$$\text{Peso equivalente del agua} = \frac{\text{peso molecular}}{\text{funcionalidad}} = \frac{18}{2} = 9 \quad (4.4.12)$$

4.7.4 INDICE DE ISOCIANATO

La relación entre la cantidad equivalente de isocianato usado en relación a la cantidad equivalente teórica multiplicado por 100.

$$\text{Índice de isocianato} = \left[\frac{\text{Cantidad isoc. real}}{\text{Cantidad de isoc. teórica}} \right] \times 100 \quad (4.4.13)$$

4.7.5 PORCENTAJE DE NCO LIBRE

Es una medición de los grupos NCO libres disponibles para la reacción, medido como un peso del isocianato. Es calculado a partir del peso equivalente.

$$\% \text{ NCO} = \frac{42 \times 100}{\text{peso equivalente}} \quad (4.4.14)$$

4.8 CÁLCULO DE UNA FORMULACIÓN DE POLIURETANO FLEXIBLE

Con las fórmulas y definiciones antes mencionadas se puede hacer el cálculo de la estequiometría de un sistema de poliuretano, en donde se determina la cantidad de isocianato requerido para una determinada cantidad de poliols y agua.

Es importante recalcar nuevamente que los cálculos son efectuados sobre la base de 100 partes en peso de poliol.

Si una formulación específica no es basada en 100 partes en peso de poliol, entonces el cálculo se puede hacer basándose en los equivalentes químicos ó la formulación puede ser reescrita a 100 partes en peso de poliol.

En la reacción de espumado, los grupos NCO reaccionan sobre una base 1:1 con grupos OH.

La ecuación general para calcular las cantidades de isocianato tiene dos formas:

1. Reaccionar con poliol

$$\text{Peso equivalente}_{(\text{poliol})} = \frac{56,100}{\text{OH}} \quad (4.4.15)$$

$$PbN^* = \frac{\text{Peso equivalente}}{100} \cdot \text{Peso equivalente (poliol)} \quad (4.4.16)$$

* Partes de isocianato que reaccionan con 100 PbN de poliol a Index 100

2. Reaccionar con agua

$$PbN^* = \text{Peso equi. [PbN agua asociada a la formulación + PbN agua en el poliol]} \quad (4.4.17)$$

* Partes en peso Iso para reaccionar con agua a Index 100

La cantidad de partes en peso de isocianato a un Index determinado (I) es calculada por la ecuación:

$$PbN_{iso} = \frac{1}{100} \cdot \text{Peso equi.} \left[\frac{100}{\text{Peso equiv. poliol}} + \frac{\text{agua total}}{\text{Peso equiv. agua}} \right] \quad (4.4.18)$$

4.8.1 EJEMPLO PRÁCTICO

La siguiente tabla es una formulación que se utiliza en la fabricación de asientos automotrices para NISSAN y VW, y servirá para ilustrar más adecuadamente este tema:

| Formulación | Partes en peso | Nº OH | Peso equivalente |
|-------------------------|----------------|-------|------------------|
| Poliol (triol) | 50.00 | 25 | 2244 |
| Poliol Graft polimérico | 50.00 | 28 | 2003 |
| Agua | 3.00 | 6233 | 9 |
| Entrecruzador | 0.85 | 1601 | 35 |
| Catalizador aminico | 0.30 | - | - |
| Catalizador soplado | 0.40 | 560 | 100 |
| Silicón | 0.40 | - | - |
| Surfactante | 0.60 | - | - |
| Total | 105.35 | 8447 | 4391 |

TABLA 4.1 "Formulación espuma flexible alta resiliencia".

FUENTE: POLIOLES S.A. DE C.V.

Como podemos ver en la formulación anterior la base del cálculo serán 100 partes pero de polioli; los demás componentes que participan en la reacción están en partes en peso por 100 partes de polioli.

Los pasos que se deben seguir para el cálculo estequiométrico de una formulación son:

1. Determinar la proporción en que deben estar los polioli que intervienen en la formulación, tomando en cuenta que el total debe sumar 100.
2. Determinar las partes en peso de los otros componentes por cada 100 grs. de polioli.
3. Sumar todas las partes de los componentes en la formulación, para saber el peso total de la fórmula.
4. Calcular los equivalentes de cada uno de los componentes que intervienen en la reacción.
5. Sumar los pesos equivalentes para obtener el equivalente total de la fórmula.
6. Anotar el peso equivalente del isocianato.
7. Seleccionar el Index de isocianato deseado.
8. Calcular la cantidad de isocianato requerido para la reacción.

Para la formulación de la Tabla 4.1, los cálculos estequiométricos se muestran a continuación.

Basados en la formulación anterior, el cálculo de los equivalentes para cada componente son:

□ CÁLCULO DE EQUIVALENTES

$$\text{OH} = [56.1 \times 100] / \text{Peso eq. de dónde} \quad \text{Peso eq.} = 56,100 / \text{OH}$$

| | |
|---------------------|--|
| Polioli triol: | Peso eq. = $56,100 / 25 = 2,244$ |
| Polioli graft: | Peso eq. = $56,100 / 28 = 2,003$ |
| Agua: | Peso eq. = $\text{Peso Molecular} / \text{Funcionalidad} = 18 / 2 = 9$ |
| Entrecruzador | Peso eq. = $56,100 / 1601 = 35$ |
| Catalizador soplado | Peso eq. = $56,100 / 560 = 100.1$ |

□ CALCULO DEL ISOCIANATO REQUERIDO (TDI)

En esta formulación se utilizará TDI como isocianato.

El peso equivalente para el TDI es:

$$\text{Peso eq. isocianato} = [42 / \% \text{NCO}] * 100 = 4,200 / \% \text{NCO} = 4,200 / 48 = 87.5$$

Por lo tanto, la cantidad de TDI requerida para reaccionar con 100 partes en peso de polioli es:

$$\begin{aligned} \text{Poliol triol:} & \quad [\text{Pbw} / \text{Peso eq}] * \text{Peso eq. isocianato} \\ & \quad = [100 / 2,244] * 87.5 = \mathbf{3.89 \text{ Partes en peso de TDI}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Poliol graft:} & \quad [\text{Pbw} / \text{Peso eq}] * \text{Peso eq. isocianato} \\ & \quad = [100 / 2,003] * 87.5 = \mathbf{4.37 \text{ Partes en Peso de TDI}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Entrecruzador} & \quad [\text{Pbw} / \text{Peso eq}] * \text{Peso eq. isocianato} \\ & \quad = [0.85 / 35] * 87.5 = \mathbf{2.12 \text{ Partes en peso de TDI}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Catalizador soplado} & \quad [\text{Pbw} / \text{Peso eq}] * \text{Peso eq. isocianato} \\ & \quad = [0.4 / 100] * 87.5 = \mathbf{0.35 \text{ Partes en peso de TDI}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Agua:} & \quad [\text{Pbw} / \text{Peso eq}] * \text{Peso eq. isocianato} \\ & \quad = [3 / 9] * 87.5 = \mathbf{29.16 \text{ Partes en peso de TDI}} \end{aligned}$$

$$\text{Total de isocianato requerido a Index 100} = \mathbf{39.89 \text{ Partes en peso de TDI}}$$

Para un index 105, la cantidad de isocianato sería:

$$\text{TDI}_{(\text{Index } 105)} = 39.89 * [105 / 100] = \mathbf{41.88 \text{ Partes en peso de TDI}}$$

Este resultado nos indica que: Son necesarios 39.89 partes para reaccionar con 105.55 partes de polioli y otros componentes para dar una espuma a index 100. Es decir, se necesitan 41.88 partes de isocianato (TDI) para reaccionar con 105.55 partes de mezcla para producir una espuma flexible HR a Index 105.

CAPÍTULO V

TENDENCIAS FUTURAS DE LA ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO DE ALTA RESILIENCIA

Debido a la excelentes propiedades físico-mecánicas que tiene el poliuretano de alta resiliencia; su utilización en la industria automotriz será imprescindible, sobre todo en la producción de asientos, cabeceras y respaldos. Hoy día los requerimientos técnicos que tiene el sector automotriz son los más altos que pueda tener cualquier industria; y las exigencias de los usuarios de automóviles están siendo cada vez mas estrictas, teniendo que cumplir con requerimientos de confort y durabilidad que ningún otro material puede alcanzar, excepto el poliuretano.

Las aplicaciones del poliuretano de alta resiliencia en los países más industrializados están enfocándose cada vez mas a utilizar partes flexibles moldeadas de dureza dual (diferentes durezas en el asiento). Asimismo, las exigencias por utilizar materias primas mas ecológicas y que sean menos tóxicas para el hombre, han obligado a los fabricantes de estos productos a desarrollar nuevas tecnologías a fin de cumplir con las mayores normas de calidad que día a día van siendo mayores.

En este problema en específico, se ha dado un paso muy importante al haberse desarrollado en las décadas de los 80's y 90's la espuma de poliuretano flexible base MDI, la cuál cumple con los estándares más exigentes de la industria automotriz en cuanto a propiedades de confort y durabilidad, a parte de ser un material ecológicamente mejor en comparación con el TDI.

Por otro lado, la industria automotriz continuamente está tratando de optimizar sus procesos de fabricación, haciendo cada vez ciclos de producción más cortos, a fin de incrementar su eficiencia. Este requerimiento seguirá siendo uno de los que en el futuro serán de mayor demanda.

La industria automotriz requerirá de materiales que puedan ser moldeados cada vez en tiempos más cortos. La espuma flexible de poliuretano de alta resiliencia deberá dar una respuesta adecuada a todos estos requerimientos.

Las tendencias futuras para la espuma flexible de poliuretano de alta resiliencia se enfocan a cumplir justamente con los requisitos de confort, ecología, durabilidad, productividad y precio. Basados en estas tendencias, las compañías líderes en la producción de acojinamientos han enfocado sus esfuerzos en el desarrollo de las tecnologías que les permite ofrecer a los usuarios las ventajas antes mencionadas.

Las principales tendencias en este sector industrial se mencionarán a continuación:

5.1 ESPUMAS FLEXIBLES BASADAS EN MDI

Históricamente la mayoría de las espumas flexibles fueron basadas en el uso del tolueno diisocianato (TDI) puro ó mezclas de TDI con MDI (Metil Difenil Isocianato). Recientemente la industria automotriz ha requerido por cuestiones ecológicas que se reemplace el TDI por un prepolímero basado en MDI.

Los desarrollos actuales han demostrado que con espumas basadas en MDI se obtienen ventajas en el manejo y en las propiedades físico-mecánicas de la espuma.

Algunas ventajas adicionales de las espumas basadas en MDI son:

- Ciclos de producción mas cortos.
- Menor temperatura del molde.
- Menor desperdicio de espuma a través de los venteos del molde.
- Las espumas basadas en MDI polimerizan más rápidamente, por lo tanto no es necesario utilizar fuentes de energía en el post-curado como se requiere en las espumas basadas en TDI.
- Las espumas base MDI tienen tiempos de curado mas cortos, con lo cuál se incrementa la productividad.
- La base de los polioles usados son mezclas de dioles y trioles capeados con óxido de etileno con un peso molecular en el rango de 4000 a 7000.
- El isocianato usado normalmente es un prepolímero base MDI puro (isómeros de MDI 2,4' ó 4,4').
- El incremento rápido de la viscosidad es una característica de las espumas base MDI que puede causar problemas de fluidez de la espuma dentro del molde.
- Las espumas base MDI permiten usar Índices de Isocianato más amplios que las espumas base TDI.
- El contenido más bajo de NCO libre en el MDI comparado con el TDI influye en una eficiencia menor de expansión de la espuma (figura 5.1).

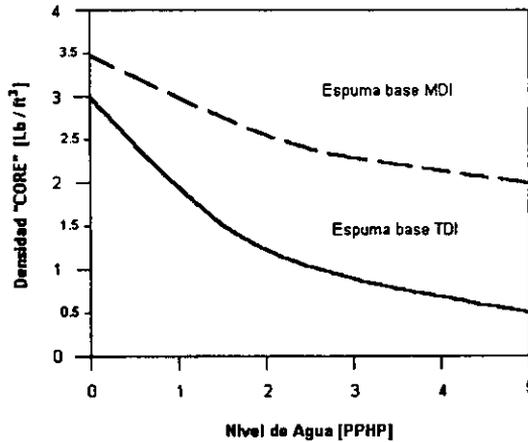


FIGURA 5.1 Influencia del Nivel de Agua sobre la densidad en espumas base MDI y TDI.

FUENTE: DOWN CHEMICAL.

- Una espuma base MDI tiene mayor capacidad de resistencia a la carga que una base TDI.

5.2. ESPUMAS FLEXIBLES DE DOBLE DUREZA

Las espumas de dureza dual ó de diferentes durezas son una clase especial de espuma moldeada de alta resiliencia usadas básicamente en la producción de asientos automotrices que requieren tener diferentes durezas y densidades, para proporcionar mejor confort al usuario.

La tendencia que se está implementando por los diseñadores de asientos esta enfocada a producir acojinamientos con un valor de confort muy alto.

En este caso el valor óptimo de confort se puede obtener con asientos que tengan zonas de diferente dureza. Los diseñadores de asientos han encontrado que produciendo espumas de doble dureza ó de dureza múltiple, les permiten obtener diferentes zonas en el asiento que requieren tener mayor ó menor capacidad de carga.

Los asientos de un automóvil proporcionan al cuerpo humano un soporte bajo condiciones estáticas y dinámicas. A fin de que el asiento proporcione un óptimo confort al usuario, es necesario que la carga en un asiento deba estar distribuida en rangos de 1 Lb/m². Los diseñadores de asientos han informado que presiones o cargas arriba de este nivel

provocan una disminución de la circulación de la sangre en el cuerpo humano, y contribuye a un cansancio excesivo del conductor.

Varias alternativas de diseño en la producción de asientos con dureza dual son mostradas en la figura 5.2.

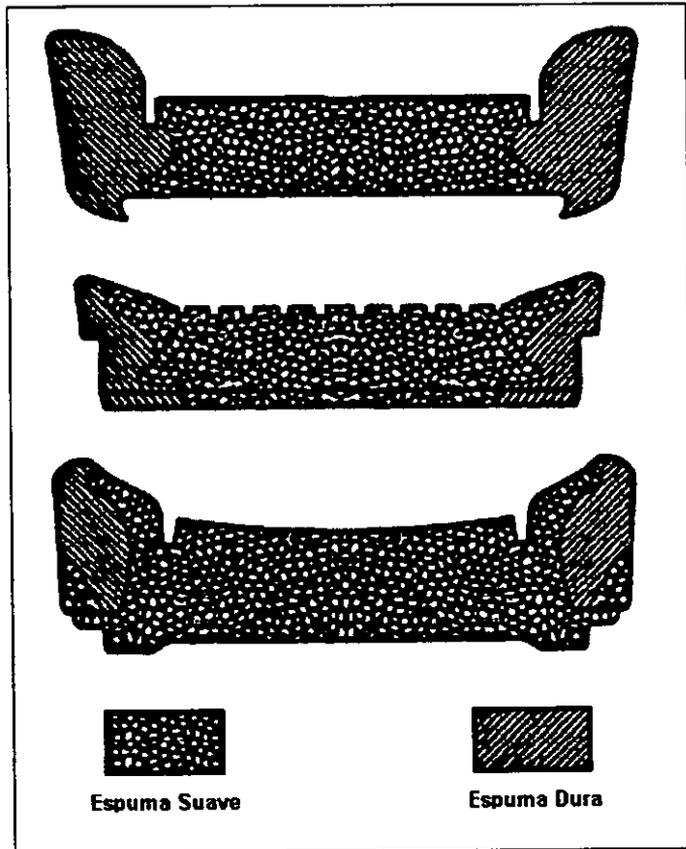


FIGURA 5.2 "Diferentes tipos de espuma de dureza dual".

FUENTE: BASF CORPORATION.

Tradicionalmente, una medida de incrementar la dureza a la espuma es poner un alambre en el interior del asiento, antes de ser inyectado el material.

El concepto de "espumas de dureza múltiple" implica modificar mediante la inyección de espuma de alta dureza ciertas áreas del asiento, y así eliminar el alambre dentro de la espuma.

Algunos asientos se pueden producir para que tengan mayor confort inyectando una espuma suave de densidad normal (35 - 40 Kgs / m³) y ésta espuma a su vez es cubierta en algunas secciones con espuma de mayor densidad.

En general los diseñadores de asientos en la industria automotriz prefieren que las secciones con espuma de mayor dureza sean de 2 a 4 veces más duras que las secciones con espumas convencionales (ver fig. 5.4).

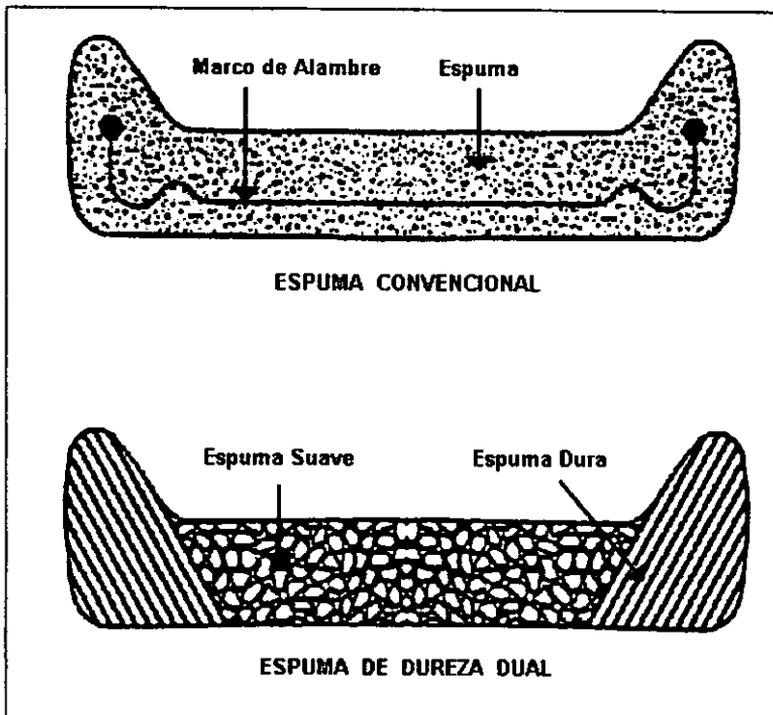


FIGURA 5.3 Tipos de espumas.
FUENTE: BASF CORPORATION.

Este proceso está en vías de complementarse en producciones actuales de asientos. Sin embargo, este proceso aunque garantiza un alto confort, los costos de producción son más altos, debido al mayor consumo de material.

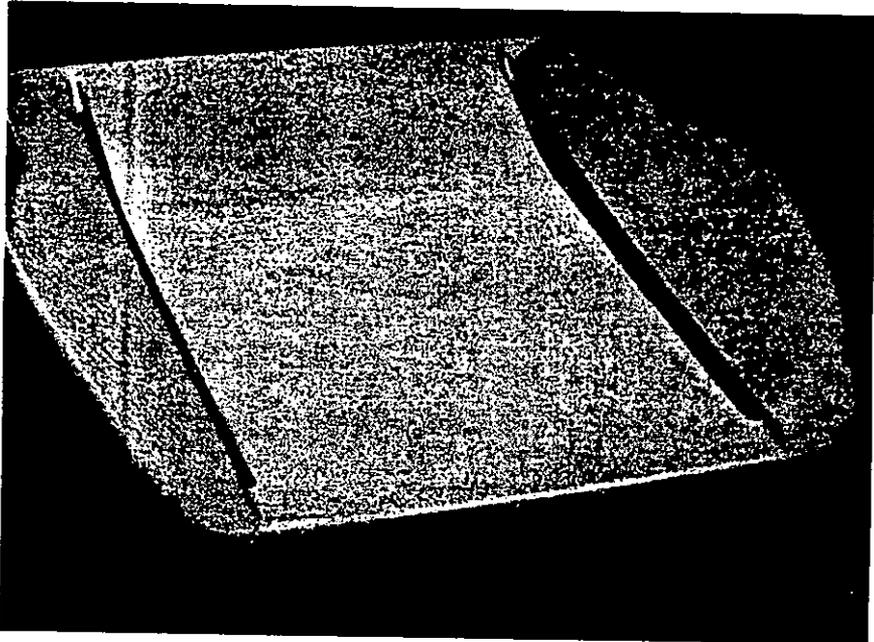


FIGURA 5.4 Asiento delantero VW de doble dureza.

FUENTE: ELASTOGRÁN GMBH - BASF CORPORATION.

5.3 ESPUMAS HR DE RÁPIDO DESMOLDEO

Este tipo de espumas que se está desarrollando en la actualidad, será de gran demanda en los siguientes años por las compañías armadoras.

Este tipo de tecnología en la producción de espuma de alta resiliencia moldeada cubre los requerimientos de algunos fabricantes de asientos para desmoldear la pieza en tan solo 2 ó 3 minutos después de haberse inyectado. Además, la pieza moldeada deberá tener la consistencia y propiedades físicas suficientes que le permitan pasar inmediatamente a la línea de ensamble y pueda ser instalada dentro del automóvil.

El proceso involucra líneas de curado más corto y posiblemente el carrusel girando a velocidades más altas sin la necesidad de un calentamiento adicional. Todo esto a fin de aumentar la producción de los procesos. La formulación también tendrá que modificarse en su composición química. Actualmente se han hecho muchos esfuerzos en el desarrollo del sistema idóneo que pueda cubrir los requerimientos de productividad antes mencionados.

Los sistemas basados en TDI generalmente necesitan que el paquete de catalizadores utilizados sean aumentados en forma considerable a fin de cumplir con los requerimientos de este tipo de espumas. En este caso las espumas basadas en MDI han sido más exitosas, sin embargo, estos sistemas aún no pueden alcanzar las densidades que se requieren por parte de algunas compañías armadoras de Estados Unidos y Europa.

6.4 RECICLADO DE ESPUMAS DE POLIURETANO

En la actualidad el sector automotriz a nivel internacional está tratando de optimizar cada vez más los costos de producción a fin de tener procesos más rentables y en donde el desperdicio ó "SCRAP" generado dentro de los procesos sea mínimo.

El poliuretano al igual que la mayoría de los plásticos es un producto derivado del petróleo y los procesos de transformación a los que es sometido, lo convierten en partes flexibles, rígidas, elastoméricas y muchas otras.

A pesar de que las espumas flexibles de poliuretano son clasificadas como un polímero termofijo, estas no son asociadas con las actividades de reciclaje. La mayoría de las espumas flexibles que se reciclan en la actualidad, provienen de procesos de fabricación de espumas de bloque por proceso continuo y de asientos moldeados que por no cumplir con los estándares de calidad, son considerados como "SCRAP". Estos tipos de espuma normalmente están siendo reciclados a través de un proceso sencillo en una espuma de alta calidad para usarse como bajo-alfombra.

Otros procesos y tecnologías de reciclado de espuma han sido desarrollados, incluyendo el de "recuperación química vía pirólisis, hidrólisis ó glicólisis" y el de "recuperación de material" a través del uso del material triturado y recuperación de energía.

El objetivo final de estas diferentes tecnologías, es el de conservar y recuperar la mayor cantidad de energía y los recursos invertidos en los materiales de poliuretano como sea posible.

En este trabajo, aunque se han mencionado diferentes tecnologías, se mencionará solamente el reciclado de materiales.

5.5 RECICLADO DE MATERIAL

La conversión de espuma flexible de poliuretano en acojinamientos, genera de 8 a 12% de desperdicio, dependiendo de la forma de los blocks. También la producción de asientos y acojinamientos genera un cierto porcentaje de "SCRAP". Todo este material es transformado en espuma para bajo alfombras. El consumo de este tipo de material reciclado en Estados Unidos es de aproximadamente 280 millones de libras anuales.

El primer paso para el reciclado es el proceso para reutilizar el desperdicio de espuma de poliuretano es la separación de la espuma de cualquier tipo de contaminante tales como: textiles, alambres ó cualquier otro material.

La espuma es posteriormente pulverizada en partículas de tamaño adecuado y unida por medio de un agente ligante. Normalmente, este agente, es un prepolímero de toluen diisocianato (TDI) ó difenil metan diisocianato (MDI), que se reacciona con una cantidad de polioli estequiométricamente calculada.

Normalmente los Isocianatos utilizados (TDI ó MDI) contienen un exceso de grupos funcionales, los cuales reaccionan con "vapor de agua" para completar la polimerización.

El agente ligante se utiliza normalmente en cantidades de 10 a 20% en peso. Posteriormente se adicionan catalizadores aminicos y se elabora una mezcla de alta viscosidad, la cuál es puesta en un molde en donde es comprimida. Esta mezcla se mantiene así durante el tiempo que tarda en polimerizar. La polimerización total se lleva a cabo utilizando calor y vapor de agua.

El proceso de producción de este tipo de espuma, puede ser continuo ó discontinuo. El proceso de producción de espuma reciclada se muestra en la figura 5.5.

La espuma que se obtiene puede ser producida en densidades que oscilan entre 2.5 a 6.2 Lb/ft³ (40 a 100 kg/m³).

Otra tecnología potencial para la utilización de la espuma flexible de desperdicio "SCRAP" es la reutilización dentro de una formulación estándar. En este proceso la espuma flexible es primeramente pulverizada (a temperaturas criogénicas) hasta un grado específico de

partícula. El material pulverizado es mezclado posteriormente con un poliol en una proporción de 15 a 20 partes de material pulverizado por 100 partes de poliol.

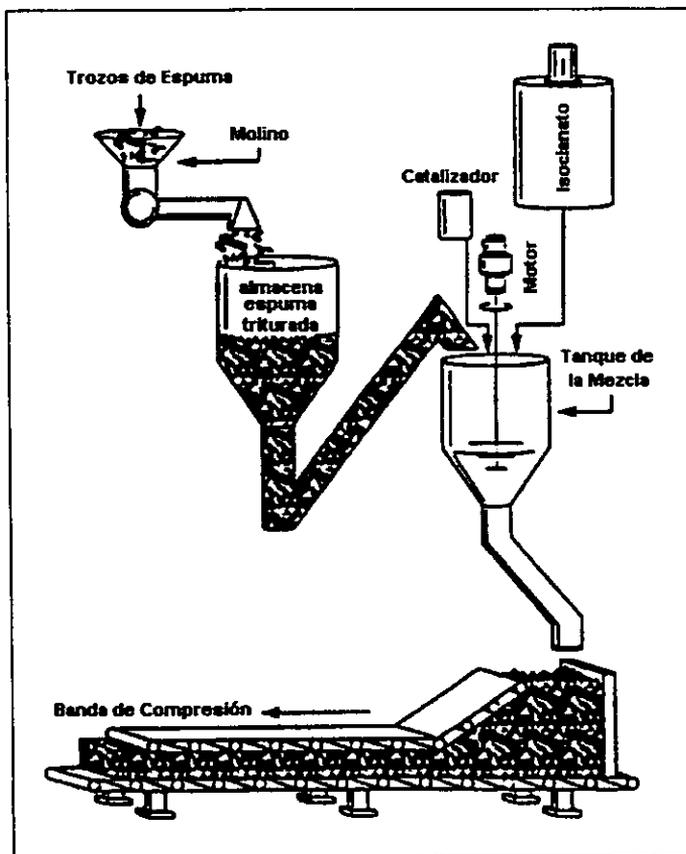


FIGURA 5.5 Fabricación de espuma reciclada.

FUENTE: BASF CORPORATION.

Una formulación típica utilizada en este proceso se indica en la tabla 5.1.

| MATERIAL | PORCENTAJE EN PESO |
|----------------------------|--------------------|
| Poliol | 100.00 |
| Espuma molida | 15.00 |
| Aditivo | 0.75 |
| Agua | 5.20 |
| Agente espumante | 3.00 |
| Silicón surfactante | 1.20 |
| Catalizador amínico | 0.20 |
| Catalizador organometálico | 0.15 |
| TDI 80/20 Índice | 115.00 |

TABLA 5.1. Formulación típica utilizada en el proceso "SCRAP".

FUENTE: INVESTIGACIÓN DIRECTA.

Este tipo de espuma, se puede procesar en equipos convencionales para fabricar espuma de bloque en proceso continuo, pudiéndose hacer ajustes en la catálisis y en el Isocianato utilizado a fin de obtener una espuma óptima.

Las propiedades físicas y mecánicas de esta espuma se muestran en la tabla 5.2.

| PROPIEDAD | ESPUMA CON 15 |
|--------------------------------|---------------|
| Densidad (lb/ft ³) | 1.14 |
| Dureza 25% | 30.00 |
| Dureza 65% | 57.90 |
| Factor de confort | 1.93 |
| Tensión (PSI) | 13.70 |
| Desgarre (lb/in) | 1.80 |
| Elongación (%) | 121.00 |
| Compresión set (90%) | 6.10 |
| Resiliencia (%) | 42.00 |

TABLA 5.2 Propiedades físico-mecánicas de la espuma reciclada.

FUENTE: INVESTIGACIÓN DIRECTA.

Actualmente NISSAN está reciclando espuma flexible de poliuretano de su proceso de fabricación de asientos. La espuma obtenida se utiliza en la producción de cabeceras y descansabrazos.

Hoy en día existen otras tecnologías mediante las cuales es posible volver a utilizar el "Scrap" (desperdicio) de poliuretano en la producción de diferentes partes utilizadas en la industria automotriz.

Dentro de estas tecnologías podemos mencionar 3 como las más viables e importantes desde el punto de vista industrial:

- Hidrólisis
- Glicólisis
- Pirólisis

Estas tecnologías no son tratadas en este trabajo, sin embargo son mencionadas como una información adicional para los profesionales ó industriales en la optimización de estos materiales.

PROCESO FIF: (Foam In Fabric)

Tradicionalmente los primeros asientos automotrices, fueron producidos utilizando espumas flexibles confeccionadas y cortadas para dar la consistencia y forma requeridas por la industria automotriz. Sin embargo, la consistencia de la espuma así como la posibilidad de reproducir asientos idénticos eran bajas.

La tecnología FIF se ha venido evaluando desde hace varios años. Esta tecnología es conocida también como "tecnología de espumado de vaciado en el lugar", y ha sido aplicada en Estados Unidos en la producción de "muebles de oficina de alta calidad"; y otras aplicaciones especiales como asientos de tractor, en donde se utilizan espumas de poliuretano inyectado sobre un folio ó capa de vinil.

En un principio se empezaron a producir asientos automotrices tratando de usar esta tecnología, sin embargo hubo problemas muy severos, sobre todo debido al tipo de materiales usados en esos tiempos.

A partir de estas experiencias se promovieron acciones conjuntas entre los fabricantes de carros, fabricantes de moldes, de maquinaria y los de sistemas de poliuretano para lograr lo que ahora es una alternativa atractiva.

Para implementar esta tecnología, el uso de sistemas base MDI fue la clave del éxito para que éstos asientos penetraran en forma importante en la industria automotriz.

Existen 5 beneficios muy importantes de este tipo de espuma en comparación con espumas basadas en TDI, que han permitido tener éxito en la producción de asientos:

1°. El Medio Ambiente

El MDI tiene mas baja presión de vapor que el TDI (ver tabla 5.3) y adicionalmente las espumas flexibles basadas totalmente en MDI permiten el uso de desmoldantes base agua.

| TEMPERATURA (°C) | MDI (mmHg x 10 ⁻³) | TDI (mmHg x 10 ⁻³) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 25 | 0.005 | 25.0 |
| 40 | 0.030 | 83.0 |
| 70 | 1.400 | 650.0 |

TABLA 5.3 Presiones de vapor de MDI y TDI.

FUENTE: THE ICI POLYURETHAN BOOK.

2°. Incremento de la Productividad

Debido al ciclo de desmoldeo más rápido que se obtienen con las espumas basadas totalmente en MDI, se pueden producir mayor número de piezas con el mismo número de moldes en comparación con espumas basadas en TDI.

Las espumas basadas en MDI tienen mejor comportamiento que las de TDI, sobre todo en las partes moldeadas con espesores muy delgados. Los asientos basados en MDI pueden llegar a ser instalados en el automóvil después de 6 horas de haberse producido.

3°. Dureza Dual

En el diseño de algunos asientos automotrices es requerido que las partes laterales sean de mayor dureza que la sección central del mismo.

Con los sistemas basados en MDI, los índices de isocianato son más amplios que los basados en TDI. En estos casos la dureza del asiento es ajustada fácilmente variando el índice de MDI en la espuma (ver tabla 5.4).

| PROPIEDADES | ASIENTO | | RESPALDO | |
|------------------------------------|---------|--------|----------|--------|
| | LATERAL | CENTRO | LATERAL | CENTRO |
| Densidad (kg / m3) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Fuerza de compresión Al 65% (N) | 28 | 15 | 23 | 18 |

TABLA 5.4 Variación de dureza (65% CDF) [asiento de Minivan Chrysler].

FUENTE: THE ICI POLYURETHAN BOOK.

4º. Mayor Durabilidad

Los parámetros de durabilidad de las espumas basadas totalmente en MDI son generalmente superiores a las espumas producidas con TDI.

Las propiedades típicas de una espuma basada totalmente en MDI se muestran en la tabla 5.5. El incremento en durabilidad se puede apreciar más adecuadamente al efectuar pruebas de envejecimiento húmedo a las espumas.

| PROPIEDADES TÍPICAS | | |
|---|--------------------|------|
| % de compresión Set al (50%) | | 6.5 |
| % de compresión set al (50%) (envejecido húmedo) | Pérdida de dureza | 13.5 |
| | Pérdida de espesor | 0.5 |

TABLA 5.5 Propiedades típicas de una espuma basada totalmente en MDI.

FUENTE: THE ICI POLYURETHAN BOOK.

5º. Estructura Celular Consistente

En el proceso de producción FIF usando la tecnología de "BARRERA", se utiliza una presión negativa (vacío) a fin de romper adecuadamente la estructura celular del asiento. La dureza dual es obtenida variando el índice de Isocianato en la espuma.

La espuma debe de ser producida consistentemente con celda abierta a fin de que puedan ser pasadas por un sistema de vacío que les permita evitar contracciones o deformaciones posteriores de los asientos.

5.6.1 TECNOLOGÍA FIF

La producción de asientos utilizando la tecnología "FIF", fue desarrollada usando primeramente la tecnología "BARRERA", la cuál consiste en utilizar un textil y una película de un material permeable que evite la penetración de la espuma en el textil.

El interés que provocó esta tecnología dio origen a una segunda llamada "SIN-BARRERA" en donde no se usa película de material permeable.

En el proceso utilizando "BARRERA" una capa compuesta de un textil y una película impermeable es puesta y adherida al molde aplicando una presión negativa (vacío). El sistema de poliuretano es inyectado dentro del molde que permanece abierto para permitir la distribución adecuada del mismo y una mayor dureza en los laterales. El molde es posteriormente cerrado. La pieza final se desmoldea y pasa por un rompedor de celda con vacío.

El proceso "SIN-BARRERA" utiliza un textil sin película permeable, pero utiliza una capa de espuma de 2 a 5 mm de espesor. La ausencia de la barrera significa que el sistema de poliuretano no tiene que penetrar la capa de espuma flexible, por lo cuál es necesario que se utilice un sistema de poliuretano basado en MDI.

El proceso de producción de asientos mediante ésta tecnología se muestra a continuación en la Figura 5.6.

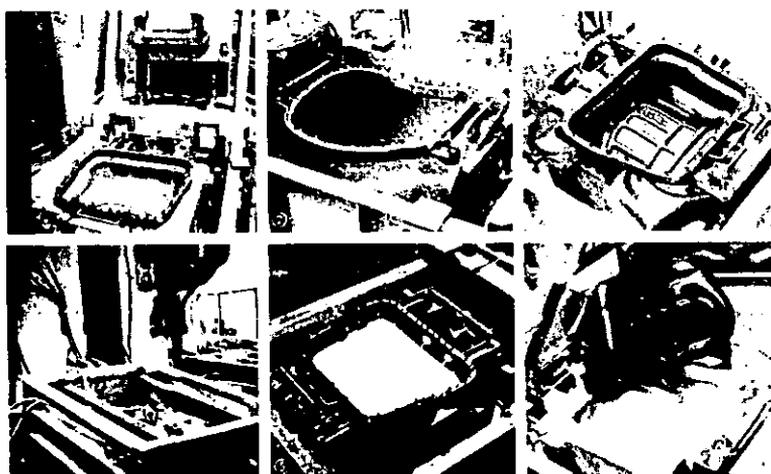


FIGURA 5.6 Proceso de Producción de Asientos "SIN BARRERA".

FUENTE: ELASTOGRÁN GMBH - BABF CORPORATION.

FORD ha utilizado este proceso para la producción de los asientos de su automóvil modelo "FIESTA" (figura 5.7).



FIGURA 5.7 Automóvil FORD que utiliza el proceso "SIN BARRERA" para la producción de asientos.

FUENTE: ELASTOGRÁN GMBH.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir del desarrollo de este trabajo, se derivan aspectos muy importantes que bien vale la pena resaltar, a fin de que los industriales involucrados en esta área los puedan tomar en cuenta para sus inversiones futuras.

En cuanto a la capacidad instalada actual, es claro que esta no está cubriendo en su totalidad la demanda que hoy en día tiene la industria automotriz de espuma de poliuretano flexible. Esto está haciendo necesario que algunas de las compañías armadoras como V.W., Mercedes Benz, Chrysler, estén importando algunos acojinamientos del extranjero.

Sin embargo, debido a que las empresas que fabrican hoy día los acojinamientos para las armadoras automotrices son compañías multinacionales que cuentan con la infraestructura económica y tecnológica, es de esperarse que éstas harán las inversiones necesarias para cubrir la demanda que tendrá la Industria Automotriz para los próximos años.

Considero que las inversiones en la ampliación de la capacidad instalada serán justificadas, ya que la demanda de acojinamientos que ha tenido la industria automotriz durante los últimos años, ha mostrado un crecimiento gradual y los temores que surgieron en la economía Mexicana a raíz de la crisis financiera que sufrió el país en 1994, hicieron pensar entonces que la recuperación de la economía tomaría mas tiempo.

La mayoría de las compañías armadoras exportan hoy día la mayor parte de su producción a diferentes países como: Estados Unidos y Sudamérica. Al mismo tiempo, la recuperación del mercado doméstico de Automóviles ha ido en aumento. Esta situación es signo claro de que el consumo de "espuma de poliuretano" seguirá teniendo para los próximos años un crecimiento muy importante.

Debido a sus excelentes propiedades físico-mecánicas, la espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia seguirá siendo uno de los productos que difícilmente será sustituido por algún otro material dentro del automóvil. Esta situación ha dado gran confianza a los

fabricantes de acojinamientos de poliuretano, quienes basados en esta situación están ampliando sus capacidades a fin de cubrir la demanda que tendrá el país en los próximos años.

Considero que la tendencia que seguirán las compañías productoras de acojinamientos de poliuretano, se inclinará por la autoformulación de su propio producto en lugar de adquirir un producto totalmente formulado.

Esta preferencia se hace necesaria para que las compañías fabricantes de acojinamientos reduzcan sus costos y produzcan cada vez más en condiciones de mayor competitividad.

Asimismo la tendencia futura de la "espuma de poliuretano" será producir asientos o acojinamientos con requerimientos físico-mecánicos más altos. Esta situación forzará que la tecnología en la producción de Asientos y acojinamientos se oriente a la utilización de asientos más confortables, para lo cuál será necesario que se desarrollen más las tecnologías de asientos de "doble dureza", y la de asientos basados en prepolímeros base MDI.

La exigencia para implementar procesos de recuperación y reciclado de materiales será cada vez más indispensable.

Debido a las ventajas técnicas y de procesabilidad que presentan las espumas de poliuretano de alta resiliencia, se puede esperar que su consumo continuará en incremento cuando menos por los siguientes 5 años. También se prevé que las compañías fabricantes de asientos, incrementen sus capacidades a fin de evitar las importaciones, pues esto no es económico, ya que al importar asientos, se importa en gran parte "aire", debido a las densidades tan bajas que éstos tienen.

La investigación y el desarrollo continuo de nuevas materias primas será un factor muy importante para que los acojinamientos que se desarrollen en el futuro cumplan con todos los requerimientos técnicos que tendrá la industria automotriz en México así como en otros países.

Afortunadamente en éste renglón hay compañías nacionales y transnacionales que invierten continuamente una parte de sus utilidades para el desarrollo de nuevos productos, garantizando así el abasto para los próximos años.

En relación a los isocianatos, la tendencia será a que cada vez se importen mayores cantidades de TDI sobre todo de USA, ya que el fabricante nacional (CYDSA-BAYER) tiene actualmente un monopolio, sin embargo, debido a los acuerdos comerciales de

México con países de la región NAFTA se prevé que en los próximos años el TDI se importe a precios competitivos y sin el pago de los aranceles.

Los aditivos seguirán siendo suministrados por las compañías actuales que dominan el mercado internacional. En México no se prevé que se establezca algún fabricante nacional, ya que los aditivos son productos especializados y requieren de inversiones considerables para su producción.

En cuanto a la maquinaria usada en la producción de la espuma flexible de poliuretano para el sector automotriz, continuará siendo importada en su totalidad de países como USA, Alemania e Italia principalmente. Por ser equipo muy especializado no se prevé que se fabrique en México.

Finalmente con la apertura comercial que está habiendo a nivel internacional, considero que será muy importante la política que adopte nuestro país en ésta materia, ya que México por su posición geográfica es un país estratégico para muchas compañías extranjeras que buscan establecerse aquí para tener la oportunidad de suministrar sus productos a los mercados internacionales. Esta situación daría la pauta para que la industria del poliuretano se consolide aún mas como una de las industrias con futuro más promisorio para el siglo XXI.

BIBLIOGRAFIA

- ❶ E. Haygens, J.W Leenslag, V.S. Murty 1994.
"Recent Advances in all-MDI flexible moulded foam"
"Proceedings of the SPI 35th conference"
pp. 467-477.
- ❷ E. N. Doyle. 1975.
"The development and use of polyurethane products"
USA, Mc Graw-Hill book Co.
- ❸ "Flexible polyurethane foams"
1991 1st ed.
Dow Chemical Company.
- ❹ Günter and Örtel 1992
"Polyurethane Handbook". 2^a ed.
Munich, Viena, New York: Hanser publisher.
- ❺ George Woods 1990
"The ICI Polyurethanes book"
New York, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons.
- ❻ H. Chinn, R. Jakobi and S. Mori. 1994.
"Polyurethane foams"
"CEH: Chemical Economics Handbook"
- ❼ H. Utsumi, M. Obata, T. Nishioka, K. Ueno, S. Saki 1994
"New HR modeld foam system for automotive seat cushion"
Proceedings of the SPI 35th conference
- ❽ H. Seachting 1983
"International plastics Handbook"
Frankfurt/Main RFA: Hanser publisher

- ① I. Buethe, C.J. Reichel J.D. Taylor, 1990
"Flexible polyurethane molded foams based on MDI"
"Proceedings of the SPI, 31 technical conference"
pp. 156-160.

- ①① Kurt C. Frisch & D. Klempner. 1993
"Advances in urethane science and technology"
vol 12.
USA. Technomic publishing Co. Inc.

- ①① Mexico's motor vehicle industry. 1995
Prospects to year 2000
The Economist intelligence unit.

- ①② "Polyurethane, MDI Handbook"
1992
BASF Corp.

- ①① Polyurethanes, A complete range of Products. 1989
BASF AG. Alemania

- ①② R. L. McBrayer (consultant). 1994
"Flexible foam fundamentals"
(Seminario impartido Wyandotte Mi, USA. 1994)

- ①⑥ Stanton, Etzel and Walker
"Fundamentos de Marketing" 10ª ed.
México, Madrid, New York, Tokio. Mc Graw-Hill book Co.

- ①② "The wonderful world of Urethanes". 1986.
BASF Wyandotte Co.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA