



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 319 118**

51 Int. Cl.:
C08G 18/18 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03766815 .9**
96 Fecha de presentación : **09.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1534766**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Procedimiento para preparar espuma de poliuretano.**

30 Prioridad: **06.08.2002 US 214448**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2009

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **El-Ghobary, Hassan y**
Muller, Louis

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 319 118 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar espuma de poliuretano.

5 1. Campo técnico

Esta invención se refiere generalmente a un procedimiento para producir espumas de poliuretano. La invención está adaptada especialmente para producir espumas de poliuretano empleando el procedimiento de espumación en una sola operación, el procedimiento del cuasiprepolímero y el procedimiento del prepolímero. Específicamente, la invención se refiere a la catálisis de poliuretano con un sistema catalítico de acción retardada y opcionalmente un catalizador de organoestaño. El catalizador de acción retardada está compuesto por al menos el producto de reacción de (a) uno o más ácidos carboxílicos que tienen funcionalidad hidroxilo y/o halo; (b) una o más amino(terciario)-ureas y, opcionalmente, (c) una o más amina o aminas terciarias reactivas específicas y/o uno o más carbamato o carbamatos de amina terciaria específicos para promover reacciones implicadas en la producción de poliuretanos, preferiblemente poliuretanos obtenidos por el procedimiento en una sola operación, y particularmente espumas de poliuretano flexibles.

2. Antecedentes

Las espumas de poliuretano se producen haciendo reaccionar un di- o poli-isocianato con compuestos que contienen dos o más hidrógenos activos, generalmente en presencia de un agente o agentes soplantes, catalizadores, tensioactivos basados en silicona y otros agentes auxiliares. Los compuestos que contienen hidrógenos activos son típicamente polioles, poliaminas primarias y secundarias y agua. Dos reacciones principales son promovidas por los catalizadores entre los reaccionantes durante la preparación de la espuma de poliuretano, la gelificación y el soplado. Estas reacciones deben avanzar simultáneamente y a una velocidad competitivamente equilibrada durante el procedimiento para dar espuma de poliuretano con características físicas deseadas.

La reacción entre el isocianato y el poliol o la poliamina, habitualmente denominada la reacción de gelificación, conduce a la formación de un polímero de alto peso molecular. Esta reacción es predominante en espumas sopladas exclusivamente con compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición. El avance de esta reacción incrementa la viscosidad de la mezcla y generalmente contribuye a la formación de reticulación con polioles polifuncionales. La segunda reacción principal se produce entre el isocianato y el agua. Esta reacción ayuda al crecimiento del polímero de uretano y es importante para producir dióxido de carbono gaseoso que promueve la espumación. Como resultado, esta reacción se denomina a menudo la reacción de soplado. La reacción de soplado es esencial para evitar o reducir el uso de agentes soplantes auxiliares.

Las reacciones tanto de gelificación como de soplado se producen en espumas expandidas parcialmente o totalmente con la formación de dióxido de carbono gaseoso. De hecho, la generación *in situ* de dióxido de carbono mediante la reacción de soplado representa un papel esencial en la preparación de espumas de poliuretano expandidas con agua "de una sola operación". Las espumas de poliuretano expandidas con agua, particularmente espumas flexibles, se producen mediante procedimientos para obtener espuma tanto moldeada como en forma de placa.

Según se apunta anteriormente, para obtener una buena estructura de la espuma de uretano, las reacciones de gelificación y soplado deben avanzar simultáneamente y a velocidades equilibradas óptimas. Por ejemplo, si el desprendimiento de dióxido de carbono es demasiado rápido en comparación con la reacción de gelificación, la espuma tiende a colapsar. Alternativamente, si la reacción de extensión del gel es demasiado rápida en comparación con la reacción de soplado que genera dióxido de carbono, el ascenso de la espuma se restringirá, dando como resultado una espuma de alta densidad. Además, las reacciones de reticulación escasamente equilibradas afectarán adversamente a la estabilidad de la espuma. En la práctica, el equilibrio de estas dos reacciones está controlado por la naturaleza de los promotores y catalizadores, generalmente compuestos amínicos y/u organometálicos, usados en el procedimiento.

Las formulaciones de espumas flexibles y rígidas incluyen habitualmente, por ejemplo, un poliol, un poliisocianato, agua, un agente soplante opcional (un compuesto orgánico de bajo punto de ebullición o un gas inerte, por ejemplo, CO₂), un tensioactivo de tipo silicónico y catalizadores. Las espumas flexibles son generalmente materiales de celdillas abiertas, mientras que las espumas rígidas tienen habitualmente una alta proporción de celdillas cerradas.

Históricamente, los catalizadores para producir poliuretanos han sido de dos tipos generales: aminas terciarias (mono y poli) y compuestos de organoestaño. Los catalizadores de estaño organometálicos favorecen predominantemente la reacción de gelificación, mientras que los catalizadores amínicos exhiben una gama más variada de equilibrio de soplado/gelificación. Usar catalizadores de estaño en formulaciones de espuma flexible también incrementa la cantidad de celdillas cerradas que contribuyen a la compacidad de la espuma. Las aminas terciarias también son eficaces como catalizadores para la reacción de extensión de cadena y pueden usarse en combinación con los catalizadores de estaño orgánico. Por ejemplo, en la preparación de espumas flexibles en forma de placa, se ha usado el procedimiento "en una sola operación" en el que se emplea trietilendiamina para promover la reacción agua-isocianato y la reacción de reticulación, mientras que se usa un compuesto de estaño orgánico en combinación sinérgica para promover la reacción de extensión de cadena.

Las espumas de poliuretano flexibles se preparan comercialmente como espuma en forma de placa o en moldes. Algunas espumas en forma de placa se producen vertiendo los reaccionantes mezclados en cajas grandes (procedimiento

ES 2 319 118 T3

discontinuo), mientras que otras espumas se preparan de un modo continuo mediante la deposición de la mezcla de reacción sobre un transportador revestido con papel. La espuma asciende y se cura a medida que el transportador avanza y la espuma se corta en bloques grandes a medida que sale de la máquina de espumación. Algunos de los usos de las espumas de poliuretano flexibles en forma de placa incluyen: cojines para muebles, camas y soportes para alfombras.

5 En los procedimientos discontinuos, el inicio de la reacción debe retardarse para permitir la disposición uniforme de la mezcla de reacción y permitir que escape el aire en exceso atrapado durante la mezcladura de los reaccionantes. De otro modo, puede producirse la división de la espuma provocada por la liberación tardía de tal aire atrapado. En tales situaciones, pueden usarse catalizadores de acción retardada para alcanzar el perfil de reactividad requerido. El problema también puede ser agudo con espuma en forma de placa producida mediante el procedimiento continuo en una máquina con un transportador corto. En este caso, la formulación tiene que estar muy catalizada para que esté suficientemente curada cuando la espuma alcance la sierra de corte. Así, no solo es necesaria una acción retardada para una disposición uniforme, sino que una vez activada, la acción catalítica rápida es crítica.

15 El procedimiento para elaborar espumas moldeadas implica típicamente la mezcladura de los materiales de partida con maquinaria para la producción de espuma de poliuretano y el vertido de la mezcla de reacción, a medida que sale del cabezal de mezcladura, en un molde. Los principales usos de espumas de poliuretano moldeadas flexibles son, por ejemplo, asientos de automóviles, cabeceros y reposabrazos de automóviles y cojines de muebles. Algunos de los usos de las espumas moldeadas semiflexibles incluyen, por ejemplo, paneles de instrumentos de automóviles, espuma de tratamiento de energía y espuma insonorizadora.

20 Las emisiones de aminas desde espumas de poliuretano se han convertido en un tópico de análisis principal, particularmente en aplicaciones para el interior de coches, y algunos fabricantes de coches requieren que se reduzcan todos los compuestos orgánicos volátiles ("VOC", por sus siglas en inglés). Uno de los principales componentes de los VOC que se evaporan desde espumas moldeadas flexibles es el catalizador amínico. Para reducir tales emisiones, deben usarse catalizadores que tienen una presión de vapor muy baja. Alternativamente, si los catalizadores tienen grupos hidroxilo o amina reactivos, pueden conectarse a la red del polímero. Si es así, se detectará un vapor de amina insignificante en las pruebas de nebulización. Sin embargo, el uso de las aminas reactivas no está exento de dificultades. Se sabe que las aminas reactivas degradan algunas propiedades de fatiga tales como, por ejemplo, la deformación por compresión con envejecimiento en húmedo ("HACS", por sus siglas en inglés).

30 Los modernos procedimientos de producción de espumas de poliuretano flexibles y semiflexibles han disfrutado de un crecimiento significativo. Procedimientos tales como los usados en plantas de suministro "justo a tiempo" (JIT, por sus siglas en inglés) han incrementado la demanda de sistemas de desmoldeo rápidos, es decir, sistemas en los que el tiempo de moldeo sea tan corto como sea posible. Resultan de los tiempos de ciclo reducidos ganancias en la productividad y/o un coste de las partes reducido. Las formulaciones de espuma flexible moldeada de alta resiliencia (HR, por sus siglas en inglés) con curado rápido alcanzan típicamente tiempos de desmoldeo de tres a cinco minutos. Esto se consigue usando uno o más de los siguientes: una temperatura de moldeo superior, productos intermedios (polioles y/o isocianato) más reactivos o cantidad y/o actividad incrementadas de los catalizadores.

40 Sin embargo, los sistemas de poliuretano moldeado de alta reactividad dan lugar a un número de problemas. Los veloces tiempos de iniciación requieren que los productos químicos que reaccionan se viertan en un molde rápidamente. En algunas circunstancias, un rápido aumento de la viscosidad de la espuma que asciende provoca un deterioro de sus propiedades de fluencia y puede dar como resultado defectos en las partes moldeadas. Adicionalmente, una espuma que asciende rápidamente puede alcanzar la línea de separación de la cavidad del molde antes de que la cubierta tenga tiempo de cerrarse, dando como resultado áreas colapsadas en la espuma. En tales situaciones, pueden usarse potencialmente catalizadores de acción retardada para mejorar el flujo inicial del sistema y dejar un tiempo suficiente para cerrar el molde. Según se utiliza en la presente memoria, debe entenderse que la expresión "catalizadores de acción retardada" se refiere a catalizadores que presentan la propiedad deseable de tener un comienzo lento seguido por una actividad incrementada. Esto es, un catalizador de acción retardada exhibirá en primer lugar una baja actividad seguida por una actividad incrementada en un momento posterior. Los catalizadores que exhiben una alta actividad catalítica son especialmente útiles. Sin embargo, incrementar el nivel de catalizadores reactivos para alcanzar un buen curado generalmente da como resultado un empeoramiento de las propiedades de fatiga de las partes producidas.

55 Otra dificultad experimentada en la producción de espumas moldeadas, que habitualmente es peor en el caso de formulaciones de espuma de curado rápido, es la compacidad de la espuma. Una alta proporción de celdillas cerradas provoca compacidad de la espuma en el momento en el que la parte de espuma moldeada se retira del molde. Si se deja enfriar en ese estado, la parte de espuma generalmente se contraerá irreversiblemente. Se requiere una alta proporción de celdillas abiertas si la espuma ha de tener la alta resiliencia deseada. Por consiguiente, las celdillas de la espuma tienen que abrirse físicamente bien aplastando la parte moldeada o bien insertándola en una cámara de vacío. Se han propuesto muchas estrategias, tanto químicas como mecánicas, para minimizar la cantidad de celdillas cerradas en el desmoldeo.

65 Los usos principales de las espumas de poliuretano rígidas son, por ejemplo, espumas de aislamiento vertidas *in situ* para aplicaciones de refrigeración, aplicaciones de transporte y puertas metálicas, así como aislamiento en forma de tablero y pulverizado. En aplicaciones a espumas rígidas, los catalizadores de acción retardada también pueden encontrar uso por las mismas razones necesarias en el moldeo de espumas flexibles, para retardar la reactividad inicial del sistema mientras que ofrecen los tiempos de curado cortos requeridos para ciclos de producción rápidos.

ES 2 319 118 T3

Se espera que los catalizadores de acción retardada encuentren su aplicación principal en la fabricación de partes de espuma de poliuretano flexible y semiflexible moldeadas. En tales aplicaciones, es deseable hacer el tiempo de moldeo tan corto como sea posible (“desmoldeo rápido”), pero el arranque de la reacción debe retardarse de modo que el incremento de viscosidad que acompaña a la reacción no haga peligrar el llenado apropiado del molde. Pueden obtenerse espumas de una densidad deseada, particularmente con sistemas de MDI y MDI/TDI, a partir de un arranque retardado del aumento de viscosidad que conduce a una mejor expansión de la mezcla de reacción.

Históricamente, los catalizadores de acción retardada usados en los procedimientos descritos anteriormente son aminas, habitualmente sales amínicas simples de una amina terciaria y un ácido carboxílico tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido 2-etilhexanoico, bloqueadas con ácido (J. Cellular Plastics, p. 250-255, septiembre/octubre, 1975). Las sales no son catalíticamente activas y, como consecuencia, las aminas no activan la reacción hasta que la sal se disocia por la temperatura creciente de la mezcla de reacción. Desgraciadamente, usar catalizadores de ácido carboxílico y amina bloqueada tiene generalmente un efecto de compacidad sobre la espuma (véanse, por ejemplo, las Patentes de EE. UU. N° 3.385.806, 4.701.474 y 4.785.027).

En la producción de espuma moldeada de TDI, tal como para cojines de automóviles, polioli de poliéter injertado se mezcla con polioli de poliéter para obtener la dureza deseada de la espuma. La dureza es a menudo un factor limitante principal para la reducción de la densidad. Debido a la acción retardada convencional, los catalizadores de amina (es decir, sales amínicas de ácidos fórmico, acético y etilhexanoico) bloqueada con ácido producen espumas con durezas finales inferiores, tales catalizadores son poco adecuados para elaborar espuma moldeada de TDI de una calidad de densidad inferior.

El reciente avance notable realizado por los principales productores de polioles para producir polioles de reactividad superior, que ha conducido al curado acelerado de espumas moldeadas de TDI, realza la necesidad de nuevos catalizadores de acción retardada. Los polioles de alta reactividad tienden a producir espumas más compactas. Puesto que los catalizadores de amina bloqueada con ácido de acción retardada convencionales también dan espumas compactas, su uso conjunto con los nuevos polioles exacerba el problema de la compacidad. En efecto, se hace difícil aplastar la espuma sin destruir la estructura de la espuma.

Sin embargo, sigue existiendo la necesidad en la industria del poliuretano de catalizadores adicionales que tengan un tiempo de iniciación prolongado. De forma más importante, estos catalizadores deben retardar el arranque de la reacción isocianato-polioli, exhibir buena velocidad de curado y proporcionar excelentes propiedades físicas de las partes producidas. Además, estos catalizadores deben ser capaces de incorporarse a la estructura del polímero (es decir, catalizadores reactivos).

3. Descripción de la técnica relacionada

El uso de polioles de poliéter injertados con ácido como controladores de la reactividad para la producción de espumas de poliuretano se divulga en la Patente de EE. UU. N° 4.701.474. Tales polioles de poliéter injertados con ácido reducen supuestamente la reactividad de formulaciones de espuma de poliuretano sin el efecto de compactación que resulta habitualmente de usar sales amínicas de ácido carboxílico. El intervalo de peso molecular promedio numérico reivindicado para los polioles de poliéter injertados con ácido descritos es de 1.000 a 10.000.

La preparación de espumas de poliuretano en presencia de ácidos de poliéter se divulga en la Patente de EE. UU. N° 4.785.027. Los ácidos de poliéter son mono- o di-ácidos de poliéter con los grupos funcionales ácido situados en los extremos de las cadenas de polímero. La cadena de poliéter se construye a partir de óxido de etileno y/o propileno para tener grupos oxialquilo repetitivos. En el caso de los monoácidos, el otro grupo terminal puede ser una función alquilo o hidroxialquilo. La presencia del grupo funcional hidroxilo es opcional. Tales ácidos de poliéter supuestamente retardan la velocidad de reacción inicial sin incrementar la compacidad de la espuma observada con sales amínicas de ácido fórmico. Se indica que el sistema tiene una ventaja sobre los sistemas basados en ácido fórmico ya que la espuma de poliuretano no es compacta y no sufre despegue de la piel.

En la Patente de EE. UU. N° 4.366.084, la formación de humos de dimetilaminopropilamina (DMAPA) se reduce bloqueando la amina con fenol. La reducción en la formación de humos se incrementa directamente con el porcentaje de bloqueo. De acuerdo con la patente, usar sales fenólicas de DMAPA con relaciones de bloqueo variadas no provoca ningún deterioro en las propiedades de flujo de aire y deformación por compresión de la espuma.

La Patente de EE. UU. N° 5.179.131 divulga que la adición de ácidos mono- o di-carboxílicos a formulaciones de espuma de poliuretano elaboradas usando polidispersiones de polímeros de poliadición de poliisocianato da como resultado la reducción en la contracción de la espuma. Los grupos funcionales ligados al ácido son bien alquilo o bien alquileno.

El uso de sales amínicas de aminoácidos terciarios como catalizadores de acción retardada en la producción de poliuretanos se divulga en la Patente de EE. UU. N° 4.232.152.

El uso de sales de carboxilato de N-hidroxialquil-(amonio cuaternario) particulares como catalizadores de acción retardada para la producción de poliuretano se divulga en las Patentes de EE. UU. N° 4.040.992 y 4.582.861 y la Patente EP N° 0 484 749.

ES 2 319 118 T3

El uso de monoaminas terciarias alifáticas particulares y las sales de ácido carboxílico de las mismas como catalizadores en la producción de espuma de poliuretano se divulga en las Patentes de EE. UU. N° 4.450.246 y 4.617.286; la Patente del Reino Unido N° 879.167 y en la Patente Canadiense N° 651.638. Se divulga una variedad de ácidos mono- o di-carboxílicos orgánicos. La Patente Canadiense 651.638 describe la preparación de espumas de poliuretano a partir de un prepolímero de poliuretano de politetrametilenéter o polipropilenéter terminado en isocianato, y agua, en presencia de una sal amínica de ácido. En ciertos ejemplos, se ejemplifican específicamente sales del hidroxiaácido cítrico y bien N-metilmorfolina o bien trietilamina. La Patente del Reino Unido 879.167 describe usar una sal de amina terciaria de ácido láctico.

La Patente de EE. UU. N° 2.932.621 divulga el uso de sales dimetiletanolamínicas de ácidos dicarboxílicos (tales como ácido oxálico) como un catalizador en la preparación de espuma de poliuretano.

La Patente de EE. UU. N° 3.728.291 describe el uso de sales trietilendiamínicas (TEDA) de ácido fórmico en combinación con 1-(2-hidroxipropil)imidazol como un catalizador para permitir una tolerancia de estaño más amplia en la preparación de espumas de poliuretano.

Las Patentes de EE. UU. N° 3.862.150 y 4.165.412 divulgan el uso de aminas terciarias y ácidos carboxílicos sustituidos en la preparación de espumas de poliuretano. El ácido debe tener un grupo carboxilo en un extremo de la molécula y un grupo seleccionado de CN, SO, SO₂, CO, NO₂, COCH₃ y CO-fenilo en el otro extremo. Un ejemplo es la sal de TEDA y ácido cianoacético.

La Patente Europea N° 0.088.377 divulga un método para producir sales de carbamato y carbonato de aminas terciarias que comprende mezclar aminas secundarias y terciarias en presencia de dióxido de carbono.

La Patente Europea N° 0.361.937 divulga el uso de sales de ácido carboxílico para frenar la reacción entre polioles de poliéter aminados e isocianato, de modo que pueda tener lugar una espumación eficaz antes de que se complete la reacción.

La Patente Europea N° 0.140.480 divulga el uso de sales de ácido monocarboxílico de derivados de bis-(aminoetil) éter como catalizadores para la preparación de espumas de poliuretano.

Más recientemente, se descubrió que podían usarse ventajosamente sales de una amina terciaria y un ácido carboxílico con funcionalidad hidroxilo y/o halo como catalizadores de acción retardada para promover reacciones implicadas en la producción de poliuretanos, incluyendo poliuretanos de una sola operación, y particularmente espumas de poliuretano flexibles. Esta tecnología se describe en las Patentes de EE. UU. N° 5.489.618 y 6.395.796 y la Patente B. P. N° 0 656 383. El uso de tales sales amínicas da como resultado la fabricación de espumas de poliuretano que bien son más abiertas o bien se abren más fácilmente, o ambos. Además, la Patente de EE. UU. N° 6.387.972 describe el uso de sales de amina terciaria reactivas específicas para mejorar la deformación por compresión con envejecimiento en húmedo.

La Patente de EE. UU. N° 6.423.756 se refiere a un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato y un componente que contiene hidrógenos activos, en el que la reacción se efectúa en presencia de catalizadores compuestos por al menos un carbamato de amina terciaria específico formado mediante la reacción de una amina terciaria y poliisocianato y opcionalmente sales formadas mediante la reacción entre los carbamatos de amina terciaria específicos y ácidos hidroxil- y/o halo-carboxílicos.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un sistema catalítico de acción retardada para catalizar la reacción entre una funcionalidad isocianato y un compuesto que contiene hidrógenos activos, por ejemplo, un alcohol, un polioliol, una amina, agua, etc., para elaborar espumas de poliuretano.

De acuerdo con esto, se proporciona un procedimiento para elaborar una espuma de poliuretano que comprende hacer reaccionar un poliisocianato y un componente que contiene hidrógenos activos, incluyendo agua y un polioliol orgánico, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un sistema catalítico amínico de acción retardada que comprende un producto de reacción de (a) uno o más ácidos carboxílicos que tienen funcionalidad hidroxil y/o halo; (b) una o más amino(terciario)-ureas; y, opcionalmente, (c) un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en amina o aminas terciarias reactivas específicas, carbamato o carbamatos de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden emplearse uno o más catalizadores de organoestaño en el procedimiento para obtener poliuretano.

También de acuerdo con la presente invención, se proporciona una espuma de poliuretano, teniendo la espuma de poliuretano unidades repetitivas derivadas de la reacción de un poliisocianato orgánico y un componente que contiene hidrógenos activos, incluyendo agua y un polioliol orgánico, y una cantidad catalíticamente eficaz de un sistema catalítico amínico de acción retardada que comprende un producto de reacción de (a) uno o más ácidos carboxílicos que tienen funcionalidad hidroxil y/o halo; (b) una o más amino(terciario)-ureas; y, opcionalmente, (c) un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en amina o aminas terciarias reactivas específicas, carbamato o carbamatos

de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos. Si se desea, pueden emplearse uno o más catalizadores de organoestaño.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención se refiere a la catálisis de poliuretano, con un sistema catalítico retardado y opcionalmente un catalizador de organoestaño. El sistema catalítico comprende el producto de reacción de (a) uno o más ácidos carboxílicos que tienen funcionalidad hidroxilo y/o halo; (b) una o más amino(terciario)-ureas; y, opcionalmente, (c) un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en amina o aminas terciarias reactivas específicas, carbamato o carbamatos de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos. El uso del presente sistema catalítico en la producción de espumas de poliuretano, especialmente espumas producidas usando los procedimientos de espumación en una sola operación, del cuasiprepolímero y del prepolímero, ofrece ventajas significativas sobre el uso de catalizadores reactivos de urea.

El uso de estos sistemas catalíticos retardados en cuestión en técnicas tales como la técnica de espumación en una sola operación da como resultado inesperadamente la producción de espumas de poliuretano flexibles de alta resiliencia (HR, por sus siglas en inglés) que tienen características de durabilidad mejorada tales como, por ejemplo, HACS, con relación a las obtenidas con las mismas urea-aminas(terciarias) reactivas solas. La expresión “características de durabilidad mejoradas”, según se utiliza en la presente memoria, se refiere a un valor de una medida de una propiedad o propiedades relacionadas con la durabilidad, por ejemplo, HACS, que es al menos igual si no mejor que los requisitos indicados por el usuario final. Este hallazgo es sorprendente ya que es bien sabido por los expertos en la técnica que las sales de ácido carboxílico de aminas terciarias no afectan significativamente a la HACS. Por otra parte, la mejora significativa de la HACS solo se alcanza junto con aminas terciarias reactivas específicas y mezclas de las mismas. Sorprendentemente, la mejora significativa en las propiedades de durabilidad de diversas formulaciones de espuma, por ejemplo, diferentes tecnologías (tales como TDI y MDI) y diferentes densidades de espuma, se alcanza principalmente con ácidos hidroxilo- y/o halo-carboxílicos. Tal mejora depende de la amina terciaria reactiva o las mezclas de aminas terciarias reactivas específicas, el porcentaje de bloqueo y el tipo de ácidos hidroxilo- y/o halo-carboxílicos.

Otra ventaja de la acción catalítica retardada del sistema o los sistemas catalíticos en cuestión es el flujo mejorado de la mezcla que reacciona y la producción de una espuma más abierta o más fácil de abrir. Esta cualidad se demuestra por la fuerza de aplastamiento (FTC, por sus siglas en inglés) reducida. La producción de espuma más abierta o más fácil de abrir da como resultado una espuma que muestra menos contracción. Una ventaja adicional del sistema catalítico es la producción de espuma moldeada altamente resiliente con dureza mejorada, particularmente cuando se usa TDI.

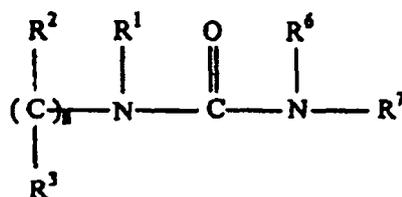
Esta invención se refiere ampliamente a un procedimiento para elaborar espumas de poliuretano flexibles y semiflexibles y para elaborar espumas de poliuretano rígidas. El procedimiento es especialmente adecuado para elaborar espumas flexibles, semiflexibles y rígidas usando los procedimientos de espumación en una sola operación, del cuasiprepolímero y del prepolímero. Las cinéticas de las reacciones de poliuretano de los procedimientos divulgados en la presente memoria se controlan incluyendo, en la mezcla de espumación, un sistema catalítico amínico de acción retardada y opcionalmente un catalizador de organoestaño. El catalizador de acción retardada comprende el producto de reacción de (a) uno o más ácidos carboxílicos que tienen funcionalidad hidroxilo y/o halo; (b) una o más amino(terciario)-ureas en las que las una o más amino(terciario)-ureas se preparan haciendo reaccionar una urea y una alquilamina terciaria; y, opcionalmente, (c) un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en amina o aminas terciarias reactivas específicas, carbamato o carbamatos de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos, para promover reacciones implicadas en la producción de poliuretanos, preferiblemente poliuretanos de una sola operación, y particularmente espumas de poliuretano flexibles.

El procedimiento de fabricación de poliuretano de la presente invención implica típicamente la reacción de un poliisocianato orgánico; un poliol, por ejemplo, un poliol que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 15 a aproximadamente 700, y un sistema catalítico de acción retardada compuesto por los productos de reacción precedentes. Además de los materiales indicados previamente, las formulaciones de espuma flexible y semiflexible (denominadas en lo sucesivo en la presente memoria simplemente espumas flexibles) también incluyen generalmente: agua; un agente soplante auxiliar orgánico de bajo punto de ebullición opcional o un gas inerte opcional; un tensioactivo silicónico; un catalizador de estaño opcional y un reticulador opcional para la estabilización o el endurecimiento. Las formulaciones para espumas rígidas contienen a menudo tanto un material orgánico de bajo punto de ebullición o un gas inerte como agua para el soplado.

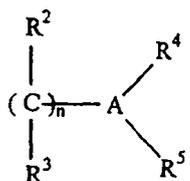
El “procedimiento de espumación en una sola operación” para elaborar espuma de poliuretano es un procedimiento en una etapa en el que todos los ingredientes necesarios (o deseados) para producir el producto de poliuretano espumado, incluyendo el poliisocianato, el poliol orgánico, agua, catalizadores, tensioactivo o tensioactivos, agentes soplantes opcionales y similares, simplemente se combinan entre sí, se vierten en un transportador móvil o en un molde de una configuración adecuada y se curan. El procedimiento en una sola operación ha de contrastarse con el procedimiento del prepolímero en el que un aducto prepolímero líquido de un poliisocianato y un poliol que tiene normalmente grupos isocianato terminales se prepara en ausencia de constituyentes generadores de espuma y a continuación el prepolímero se hace reaccionar con agua en presencia de catalizador en una segunda etapa para formar el polímero de uretano sólido.

ES 2 319 118 T3

en el que n representa un número entero de 1 a 6; R² y R³ representan cada uno hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆; R⁴ y R⁵ representan cada uno un grupo alquilo C₁-C₆ o juntos representan un grupo alquileno C₂-C₆ que puede contener heteroátomos, por ejemplo, oxígeno o NR⁸, donde R⁸ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, o el grupo



y R⁶ y R⁷ que pueden ser iguales o diferentes y representan cada uno hidrógeno o el grupo



en el que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados mencionados anteriormente. En la fórmula general anterior, se prefiere que R¹, R², R³, R⁶ y R⁷ representen cada uno hidrógeno, R⁴ y R⁵ representen cada uno un grupo metilo cuando A represente N o representen juntos CH₂CH₂N(CH₃)CH₂ cuando A represente CH, y n represente 1-3 y preferiblemente 2 ó 3.

Amino(terciario)-ureas particularmente útiles incluyen, pero no se limitan a, mono(amino(terciario)-alquil)ureas, bis(amino(terciario)-alquil)ureas y mezclas de las mismas. Ilustrativas de las mono(amino(terciario)-alquil)ureas y bis(amino(terciario)-alquil)ureas adecuadas son 2-dimetilaminoetilurea; N,N'-bis(2-dimetilaminoetil)urea; N,N-bis(2-dimetilaminoetil)urea; 3-dimetilaminopropilurea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)urea; 1-(N-metil-3-pirrolidino)metilurea; 1,3-bis(N-metil-3-pirrolidino)-metilurea; 3-piperidinopropilurea; N,N'-bis(3-piperidinopropil)urea; 3-morfolinopropilurea; N,N'-bis(3-morfolinopropil)urea; 2-piperidinoetilurea; N,N'-bis(2-piperidinoetil)urea; 2-morfolinoetilurea y N,N'-bis(2-morfolinoetil)urea, siendo las más preferidas la 3-dimetilaminopropilurea y la N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea. Las Patentes de EE. UU. N° 4.644.017 y 6.232.356 divulgan aminoalquilureas útiles en la práctica de la presente invención, cuyos contenidos se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

En general, las monoureas y bisureas pueden prepararse haciendo reaccionar urea y la alquilamina terciaria correspondiente en las relaciones molares apropiadas bajo una atmósfera inerte y a temperaturas elevadas de aproximadamente 80 a aproximadamente 180°C, eliminándose el amoníaco.

El producto de reacción del sistema catalítico de acción retardada puede incluir opcionalmente una o más amina o aminas terciarias reactivas específicas, carbamato o carbamatos de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos. Amina o aminas terciarias reactivas específicas para el uso en el sistema catalítico en cuestión son bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, bis(dimetilaminopropil)amina, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilamino)-2-propanol, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y mezclas de los mismos.

Carbamato o carbamatos de amina terciaria adecuados para el uso en el sistema catalítico en cuestión son carbamato de dimetilaminoetoxietilo, carbamato de bis(dimetilaminopropil)amino-2-propilo, carbamato de dimetilaminoetilo y similares y mezclas de los mismos.

En general, los carbamatos de amina terciaria pueden prepararse mediante la reacción de aminas terciarias reactivas, por ejemplo, una amina terciaria reactiva que tiene un hidrógeno reactivo, por ejemplo, un grupo -OH, y un diisocianato. Como un experto en la técnica apreciará fácilmente, una amina terciaria reactiva que tiene un grupo funcional hidroxilo reaccionará con diisocianato para formar un carbamato de amina terciaria mientras que una amina terciaria reactiva que tiene un grupo funcional amino primario o secundario reaccionará con diisocianato para formar una amino(terciario)-urea. Aminas terciarias reactivas específicas adecuadas, que pueden emplearse para preparar el carbamato o los carbamatos de amina terciaria son dimetilaminoetoxietanol, dimetilaminoetanol, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol y mezclas de los mismos. Los isocianatos que pueden emplearse para preparar el carbamato o los carbamatos de amina terciaria un isocianato polifuncional alifático, cicloalifático y aromático, particularmente isocianatos difuncionales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 14 átomos de carbono, tales como: 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, diisocianato de etileno y 1,12-diisocianato de dodecano, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isofozona, mezcla de isómeros), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como mezclas de los mismos, 4,4'- y 2,4-diisocianatodieciclohexilmetano y 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno y mezclas de los mismos. Los isocianatos preferidos que pueden emplearse para preparar carbamato de amina terciaria

ES 2 319 118 T3

en la invención en cuestión son: 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, mezclas de isómeros), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, un isocianato alifático tal como diisocianato de hexametileno y mezclas de los mismos.

5 Incluyendo el sistema catalítico de acción retardada de la presente invención en la mezcla de reacción de poliuretano, se retarda la iniciación de la reacción de espumación. Sin embargo, el tiempo hasta el curado total no se ve afectado adversamente. Por otra parte, se obtienen varios resultados sorprendentes, especialmente cuando se usa el sistema catalítico divulgado para elaborar espumas flexibles en el procedimiento de espumación en una sola operación. Se percibieron ciertas ventajas inesperadas al usar como un catalizador el producto de reacción de la presente invención, que incluyen: (1) producción de espuma flexible con HACS mejorada; (2) producción de espuma HR flexible basada en TDI con dureza mejorada; (3) una estructura celular más abierta o más fácil de abrir (por ejemplo, reducción significativa en la fuerza requerida para abrir las celdillas de espumas flexibles mediante aplastamiento mecánico); y (4) contracción reducida de la espuma.

15 Si se desea, también pueden usarse compuestos de organoestaño deseados en el sistema catalítico retardado en cuestión. Compuestos de organoestaño adecuados incluyen, por ejemplo, cualquiera de los compuestos de organoestaño usados en la producción de poliuretanos. Compuestos de organoestaño útiles incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de organoestaño, óxidos de organoestaño, tioésteres de organoestaño, mercáptidos de organoestaño y similares y mezclas de los mismos. Ejemplos de carboxilatos de organoestaño útiles son dilaurato de dibutilestaño (disponible de Crompton Corp. bajo el nombre comercial Fomrez SUL4 y Fomrez UL-28). Ejemplos de óxidos de organoestaño útiles son los disponibles de Crompton Corp. bajo el nombre comercial Fomrez, por ejemplo, Fomrez SUL-11A. Ejemplos de tioésteres de organoestaño útiles son los disponibles de Crompton Corp. bajo el nombre comercial Fomrez, por ejemplo, Fomrez UL24 y UL6. Ejemplos de mercáptidos de organoestaño útiles son los disponibles de Crompton Corp. bajo el nombre comercial Fomrez, por ejemplo, Fomrez UL-29 o UL-1.

25 Los productos de reacción de (a) hidroxí- y/o halo-ácidos, (b) una amino(terciario)-urea y, opcionalmente, (c) un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en amina o aminas terciarias reactivas, carbamato o carbamatos de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos pueden prepararse simplemente mezclando cada uno de los reaccionantes precedentes en un disolvente orgánico, o un disolvente acuoso, adecuado, especialmente agua. Disolventes orgánicos preferibles son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol. Entre los disolventes citados, se usan lo más frecuentemente agua, dietilenglicol y etilenglicol. El hidroxí- y/o halo-ácido puede añadirse a la premezcla de resina que consiste en todos los componentes de la formulación, incluyendo amino(terciario)-ureas y compuesto o compuestos de amina terciaria reactiva específicos y/o carbamato de amina terciaria y compuesto de organoestaño opcionales. La neutralización del compuesto o los compuestos amínicos en la premezcla de resina por el hidroxí- y/o el halo-ácido es un proceso rápido. Los productos de equilibración entre ácidos y aminas para formar diversos pares bloqueados también son particularmente útiles. La adición del producto de reacción de los reaccionantes precedentes a una formulación de resina puede dar como resultado una solución o una dispersión estable.

40 El sistema catalítico de la presente invención en cuestión puede ser el único catalizador usado en el procedimiento de producción de poliuretano o, opcionalmente, se emplea en combinación con otro catalizador para uretano, por ejemplo, catalizadores de sal metálica, por ejemplo, catalizadores de carboxilato de metal alcalino o metal alcalinotérreo, otros catalizadores de acción retardada u otros catalizadores para poliuretano conocidos. Dependiendo del compuesto o los compuestos de amino(terciario)-urea reactiva específica y la amina o las aminas reactivas y/o el carbamato o los carbamatos de amina terciaria reactiva específicos usados en la formulación, la cantidad de ácidos hidroxí- y/o halo-carboxílicos que se hacen reaccionar con el compuesto o los compuestos de amina reactiva específica precedentes puede ajustarse para alcanzar la reactividad deseada, tal como el retraso de la iniciación y el perfil de reactividad, durante la formación del poliuretano.

50 Como apreciará fácilmente un experto en la técnica, los sistemas catalíticos deseados contendrán tanto amina libre como amina unida en forma de (1) el compuesto o los compuestos de amino(terciario)-urea y el producto de reacción de ácido hidroxí- y/o halo-carboxílico y (2) la amina o las aminas terciarias reactivas específicas y el producto de reacción de ácido hidroxí- y/o halo-carboxílico y/o el carbamato o los carbamatos de amina terciaria y el producto de reacción de ácido hidroxí- y/o halo-carboxílico. Se espera que se produzca equilibrio de intercambio de ácido si hay más de una amina presente. Por lo tanto, la cantidad de amina libre y amina unida de estos sistemas catalíticos variará dependiendo del equilibrio del sistema. Basándose en los equivalentes ácido-base, la cantidad del producto de reacción de amina-ácido estará generalmente entre aproximadamente 2% y aproximadamente 80% de los equivalentes de amina totales de la formulación. Una cantidad preferida de amina presente como el producto de reacción (sal de amina reactiva específica) en una formulación de resina estará típicamente entre aproximadamente 2% y aproximadamente 50% el contenido de amina terciaria reactiva específica total sobre una base de equivalentes y preferiblemente entre aproximadamente 5% y aproximadamente 40%.

65 Polioles que son útiles en el procedimiento de la invención para elaborar un poliuretano, particularmente a través del procedimiento en una sola operación, son cualesquiera de los tipos empleados actualmente en la técnica para la preparación de espumas flexibles en forma de placa, espumas moldeadas flexibles, espumas semiflexibles y espumas rígidas. Los polioles, por ejemplo, polioles de poliéter y polioles de poliéster, tienen normalmente índices de hidroxilo en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 700. Los índices de hidroxilo están preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60 para espumas flexibles, entre aproximadamente 100 y aproximadamente 300 para espumas semiflexibles y entre aproximadamente 250 y aproximadamente 700 para espumas rígidas.

ES 2 319 118 T3

Para espumas flexibles, la funcionalidad preferida, es decir, el número promedio de grupos hidroxilo por molécula de polioliol, de los polioliol es de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 y lo más preferiblemente de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 3,5. Para espumas rígidas, la funcionalidad preferida es de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 y lo más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

Polioliol que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención, bien solos o bien mezclados, pueden ser cualesquiera de las siguientes clases no limitativas:

- a) polioliol de poliéter derivados de la reacción de polihidroxiálcanos con uno o más óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc.;
- b) polioliol de poliéter derivados de la reacción de alcoholes de alta funcionalidad, alcoholes sacáricos, sacáridos y/o aminas de alta funcionalidad, si se desea mezclados con óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc.;
- c) polioliol de poliéter derivados de la reacción de ácidos fosforoso y polifosforoso con óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc.;
- d) polioliol de poliéter derivados de la reacción de alcoholes poliaromáticos con óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc.;
- e) polioliol de poliéter derivados de la reacción de amoníaco y/o una amina con óxidos de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc.;
- f) polioliol de poliéster derivados de la reacción de un iniciador polifuncional, por ejemplo, un diol, con un ácido hidroxicarboxílico o una lactona del mismo, por ejemplo, ácido hidroxicaproico o ϵ -caprolactona;
- g) polioliol de polioxamato derivados de la reacción de un éster de oxalato y una diamina, por ejemplo, hidrazina, etilendiamina, etc., directamente en un polioliol de poliéter;;
- h) polioliol de poliurea derivados de la reacción de un diisocianato y una diamina, por ejemplo, hidrazina, etilendiamina, etc., directamente en un polioliol de poliéter.

Para espumas flexibles, tipos preferidos de aductos de óxido de alquileno de polihidroxiálcanos son los aductos de óxido de etileno y óxido de propileno de trihidroxiálcanos alifáticos. Para espumas rígidas, la clase preferida de aductos de óxido de alquileno son los aductos de óxido de etileno y óxido de propileno de amoníaco, toluendiamina, sacarosa y resinas de fenol-formaldehído-amina (bases de Mannich).

Los polioliol injertados o polímeros se usan extensivamente en la producción de espumas flexibles y son, junto con los polioliol estándar, una de las clases preferidas de polioliol útiles en el procedimiento de esta invención. Los polioliol polímeros son polioliol que contienen una dispersión estable de un polímero, por ejemplo en los polioliol (a) a (e) anteriores y más preferiblemente los polioliol de tipo (a). Otros polioliol polímeros útiles en el procedimiento de esta invención son polioliol de poliurea y polioliol de polioxamato.

Los poliisocianatos que son útiles en el procedimiento de formación de espuma de poliuretano de esta invención son compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato y generalmente serán cualesquiera de los poliisocianatos aromáticos o alifáticos conocidos. Poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, los diisocianatos de hidrocarburo (por ejemplo los diisocianatos de alquileno y los diisocianatos de arileno), tales como diisocianato de difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés) y 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), así como triisocianatos conocidos y polimetileno (isocianatos de fenileno) también conocidos como MDI polímero o crudo. Para espumas flexibles y semiflexibles, los isocianatos preferidos son generalmente, por ejemplo, mezclas de 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés) en proporciones en peso de aproximadamente 80% y aproximadamente 20%, respectivamente, y también aproximadamente 65% y aproximadamente 35%, respectivamente; mezclas de TDI y MDI polímero, preferiblemente en la proporción en peso de aproximadamente 80% de TDI y aproximadamente 20% de MDI polímero crudo a aproximadamente 50% de TDI y aproximadamente 50% de MDI polímero crudo; y todos los poliisocianatos del tipo MDI. Para espumas rígidas, los isocianatos preferidos son, por ejemplo, poliisocianatos del tipo MDI y preferiblemente MDI polímero crudo.

La cantidad de poliisocianato incluida en las formulaciones de espuma usada con relación a la cantidad de los otros materiales en las formulaciones se describe en términos del "Índice de Isocianato". "Índice de Isocianato" significa la cantidad real de poliisocianato usada dividida por la cantidad estequiométrica teóricamente requerida precisada para reaccionar con todo el hidrógeno activo de la mezcla de reacción multiplicada por cien (100) (véase, por ejemplo, Oertel, Poliuretano Handbook, Hanser Publishers, Nueva York, NY. (1985)). Los Índices de Isocianato en las mezclas de reacción usadas en el procedimiento de esta invención están generalmente entre 60 y 140. Más habitualmente, el Índice de Isocianato es: para espumas de TDI flexibles, típicamente entre 85 y 120; para espumas de TDI moldeadas, normalmente entre 90 y 105; para espumas de MDI moldeadas, lo más a menudo entre 70 y 90; y para espumas de MDI rígidas, generalmente entre 90 y 130. Algunos ejemplos de espumas rígidas de poliisocianato se producen con índices tan altos como 250-400.

ES 2 319 118 T3

A menudo se usa agua como un agente soplante reactivo en espumas tanto flexibles como rígidas. En la producción de espumas flexibles en forma de placa, el agua puede usarse generalmente en concentraciones de, por ejemplo, entre 2 y 6,5 partes por cien partes de polioli (phpp, por sus siglas en inglés), y más a menudo entre 3,5 y 5,5 phpp. Los niveles de agua para espumas moldeadas de TDI varían normalmente, por ejemplo, de 3 a 4,5 phpp. Para espuma de MDI moldeada, el nivel de agua, por ejemplo, está más normalmente entre 2,5 y 5 phpp. Los niveles de agua de espumas rígidas, por ejemplo, varían de 0,5 a 5 partes, y más a menudo de 0,5 a 1 phpp. Agentes soplantes físicos tales como agentes soplantes basados en hidrocarburos volátiles o hidrocarburos halogenados y otros gases no reactivos también pueden usarse en la producción de espumas de poliuretano de acuerdo con la presente invención. Una proporción significativa de la espuma de aislamiento rígida producida se sopla con hidrocarburos volátiles o hidrocarburos halogenados y los agentes soplantes preferidos son los hidroclo fluorocarbonos (HCFC) y los hidrocarburos volátiles pentano y ciclopentano. En la producción de espumas flexibles en forma de placa, el agua es el principal agente soplante; sin embargo, pueden usarse otros agentes soplantes como agentes soplantes auxiliares. Para espumas flexibles en forma de placa, los agentes soplantes auxiliares preferidos son dióxido de carbono y diclorometano (cloruro de metileno). Pueden usarse otros agentes soplantes, tales como, por ejemplo, el cloro fluorocarbono (CFC) triclорomonofluorometano (CFC-11).

Las espumas moldeadas flexibles típicamente no usan un agente soplante auxiliar inerte y en cualquier caso incorporan menos agentes soplantes auxiliares que las espumas en forma de placa. Sin embargo, existe un gran interés en el uso de dióxido de carbono en alguna tecnología de moldeo. Las espumas moldeadas de MDI en Asia y en algunos países en desarrollo usan cloruro de metileno, CFC-11 y otros agentes soplantes. La cantidad de agente soplante varía de acuerdo con la densidad de la espuma y la dureza de la espuma deseadas como es sabido por los expertos en la técnica. Cuando se usa, la cantidad de agente soplante de tipo hidrocarbonado varía de, por ejemplo, una cantidad traza hasta aproximadamente 50 partes por cien partes de polioli (phpp, por sus siglas en inglés) y el CO₂ varía de, por ejemplo, aproximadamente 1 a aproximadamente 10%. Catalizadores que pueden usarse para la producción de poliuretanos además del sistema catalítico de acción retardada de la presente invención incluyen aminas terciarias de tipos tanto no reactivo (fugitivo) como reactivo. Los catalizadores amínicos reactivos son compuestos que contienen uno o más hidrógenos activos y, como consecuencia, pueden reaccionar con el isocianato y unirse químicamente en la matriz de polímero de poliuretano. Para la producción de espumas flexibles moldeadas y en forma de placa, los catalizadores amínicos preferidos son bis(N,N-dimetilaminoetil)éter y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Para la producción de espumas rígidas, los catalizadores amínicos preferidos son dimetilciclohexilamina (DMCHA) y dimetilolanamina (DMEA). También pueden usarse y a menudo se usan catalizadores de sal metálica en formulaciones de espuma de poliuretano. Para espumas flexibles en forma de placa la sal metálica preferida es el octoato estannoso. Para espumas rígidas, los catalizadores de sal metálica preferidos son acetato potásico y octoato potásico. Los catalizadores de sal metálica se usan normalmente en pequeñas cantidades en las formulaciones de poliuretano, por ejemplo, en cantidades que varían de aproximadamente 0,001 phpp a aproximadamente 0,5 phpp.

También pueden usarse reticuladores en la producción de espumas de poliuretano. Los reticuladores son moléculas típicamente pequeñas; habitualmente de un peso molecular menor de 350, que contienen hidrógenos activos para la reacción con el isocianato. La funcionalidad de un reticulador es mayor de 3 y preferiblemente está entre 3 y 5. La cantidad de reticulador usada puede variar entre aproximadamente 0,1 phpp y aproximadamente 20 phpp y la cantidad usada se ajusta para alcanzar la estabilización de la espuma o la dureza de la espuma requeridas. Ejemplos de reticuladores incluyen glicerina, dietanolamina, trietanolamina y tetrahidroxietilendiamina.

Tensioactivos silicónicos que pueden usarse en el procedimiento de esta invención incluyen, por ejemplo, copolímeros de bloques de polisiloxano-polioxilquileno, copolímeros de bloques de polisiloxano-polioxilquileno "no hidrolizables", cianoalquilpolisiloxanos, alquilpolisiloxanos y aceites de polidimetilsiloxano. El tipo de tensioactivo silicónico usado y la cantidad requerida dependen del tipo de espuma producida como es sabido por los expertos en la técnica. Los tensioactivos silicónicos pueden usarse como tales o disueltos en disolventes tales como glicoles. Para espumas flexibles en forma de placa la mezcla de reacción contiene habitualmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 phpp de tensioactivo silicónico, y más a menudo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2,5 phpp. Para espuma moldeada flexible la mezcla de reacción contiene habitualmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phpp de tensioactivo silicónico, y más a menudo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 phpp. Para espumas rígidas la mezcla de reacción contiene habitualmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phpp de tensioactivo silicónico, y más a menudo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 phpp. La cantidad usada se ajusta para alcanzar la estructura celular de la espuma y la estabilización de la espuma requeridas.

Temperaturas útiles para la producción de poliuretanos varían dependiendo del tipo de espuma y el procedimiento específico usado para la producción, como es bien comprendido por los expertos en la técnica. Las espumas flexibles en forma de placa se producen habitualmente mezclando los reaccionantes generalmente a una temperatura ambiente de entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 40°C. El transportador sobre el que la espuma asciende y se cura está esencialmente a temperatura ambiente, temperatura que puede variar significativamente dependiendo del área geográfica en la que se elabora la espuma y la época del año. Las espumas moldeadas flexibles se producen habitualmente mezclando los reaccionantes a temperaturas entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 30°C, y más a menudo entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 25°C. Los materiales de partida mezclados se alimentan a un molde típicamente mediante vertido. El molde se calienta preferiblemente hasta una temperatura entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 70°C, y más a menudo entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 65°C. Los materiales de partida de espumas rígidas pulverizadas se mezclan y se pulverizan a temperatura ambiente. Los materiales de partida de espumas rígidas moldeadas se mezclan a una temperatura en el intervalo de aproximadamente

ES 2 319 118 T3

20°C a aproximadamente 35°C. El procedimiento preferido usado para la producción de espumas flexibles en forma de placa, espumas moldeadas y espumas rígidas de acuerdo con la presente invención es el procedimiento “en una sola operación” en el que los materiales de partida se mezclan y se hacen reaccionar en una etapa.

5 El procedimiento básico usado para mezclar los reaccionantes y preparar tacos de espuma de laboratorio para la evaluación de las propiedades de la espuma era como sigue:

1. Los ingredientes de la formulación se pesan en la preparación para la adición secuencial a un recipiente de
mezcladura apropiado (vaso de cartón)
- 10 2. Una premezcla de agua, catalizadores y dietanolamina (DEOA) se preparó en un recipiente apropiado.
3. Un polioliol, un abridor de celdillas (para formulaciones de MDI), la premezcla y un tensioactivo silicónico se mezclan a fondo en el vaso de cartón usando una taladradora a 2000 rpm.
- 15 4. El isocianato se añadió y se mezcló con los otros ingredientes reaccionantes.
5. La mezcla reaccionante se vertió en un molde de aluminio de 30 x 30 x 10 cm. La temperatura del molde se controló a 60°C (TDI) o 50°C (MDI) mediante circulación de agua caliente controlada termostáticamente. La tapa del molde tenía aberturas de ventilación en las cuatro esquinas.
- 20

Las Tablas II y III proporcionan medidas de las propiedades de la espuma para permitir la comparación de la HACS. Los métodos de prueba usados para medir las características físicas de la espuma producida en los ejemplos se encuentran posteriormente en la Tabla I:

TABLA I

Características Físicas	Método de Prueba
Densidad	ASTM D 3574 Prueba a
HACS	Deformación por Compresión (50% de compresión a 70°C durante 22 h, ISO/DIS 1856) después de envejecimiento en húmedo (96 h a 90°C y 95% HR)

40 Los términos y las abreviaturas usados en la memoria descriptiva, incluyendo los siguientes ejemplos, tienen el siguiente significado:

Término o Abreviatura	Significado
Polioliol polímero OH 22	Triol injertado reactivo con N° OH 22
45 Polioliol de poliéter OH 28	Triol reactivo con N° OH 28
Polioliol de poliéter OH 32	Triol altamente reactivo con N° OH 32
TDI	Diisocianato de tolueno y combinaciones de isómeros del mismo
50 MDI	Diisocianato de difenilmetano y combinaciones de isómeros del mismo
DEOA	Dietanolamina
C1	N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea
55 C2	3-dimetilaminopropilurea
C3	producto de reacción de dimetilaminoetoxietanol y diisocianato de isoforona
C4	Bis(dimetilaminopropil)amina
60 C5	Fomrez UL-50 (catalizador de organoestaño)
C6	Fomrez SUL-11A (catalizador de organoestaño)
65 C7	Fomrez UL-32 (catalizador de organoestaño)
C8	Fomrez UL-1 (catalizador de organoestaño)

ES 2 319 118 T3

	Niax Silicone L-3111	Un tensioactivo silicónico (disponible de Crompton)
	g	gramos
5	mg	miligramos
	s	segundos
	min	minutos
10	kg	kilogramos
	cm	centímetros
	%	porcentaje en peso
15	phpp	partes por cien partes en peso de poliol
	C	grados Celsius
	N	newtons

20 Aunque el alcance de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas, los siguientes ejemplos no limitativos ilustran ciertos aspectos de la invención y, más particularmente, describen métodos para la evaluación. Los ejemplos se presentan con propósitos ilustrativos y no deben considerarse limitaciones de la presente invención.

25 Las formulaciones presentadas posteriormente en la presente memoria en las Tablas 2 y 3 son típicas para producir una espuma moldeada de alta resiliencia (HR, por sus siglas en inglés) de MDI y TDI para asientos de automóviles. Las tablas presentan, para cada ejemplo, que se usaba ácido salicílico para bloquear los reaccionantes amínicos.

Ejemplos comparativos A-D y ejemplos 1-7

30 La Tabla II indicada posteriormente muestra una mejora significativa de la HACS en espumas moldeadas de MDI que emplean un sistema catalítico de acción retardada dentro del alcance de la invención (es decir, Ejemplos 1-7) en comparación con un sistema catalítico formado a partir de una amino(terciario)-urea sola o mezclas de una amino(terciario)-urea y una amina terciaria reactiva que está fuera del alcance de esta invención (es decir, Ejemplos Comparativos A-D).

35
TABLA II
Formulación de poliuretano (phpp)

Ej. Comp./Ej.	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6	7
Poliol de poliéter (OH 28)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Abridor de Celdillas	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
45 Agua (total)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
DEOA (98%)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Catalizador C1	1,3	0,3	-	0,3	0,7	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
50 Catalizador C2	-	1	1,3	0,45	-	-	-	-	-	-	-
Catalizador C3	-	-	-	-	-	0,7	0,7	0,7	0,7	-	0,28
Catalizador C4	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	0,54	0,27
Catalizador C5	-	-	-	-	0,05	0,03	-	-	-	0,03	0,03
55 Catalizador C6	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
Catalizador C7	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-
Catalizador C8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-
Ácido Salicílico	-	-	-	-	0,1	0,16	0,16	0,16	0,16	0,24	0,19
60 Niax® Silicone L-3111	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MDI (Índice)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
65 Densidad (kg/cm ³)	45,6	45,7	45,8	46,6	45,8	45,7	45,2	45,4	45,7	46,4	45,7
HACS, 50%	25	24,5	24,3	24,1	18,9	18,8	18,4	16,5	17,1	18,6	17,2

ES 2 319 118 T3

Ejemplo comparativo E y ejemplos 8 y 9

La Tabla III indicada posteriormente también muestra una mejora significativa de la HACS en espumas moldeadas de TDI que emplean un sistema catalítico de acción retardada dentro del alcance de la invención (es decir, Ejemplos 8 y 9) en comparación con un sistema catalítico formado a partir de una amino(terciario)-urea sola que está fuera del alcance de esta invención (es decir, Ejemplo comparativo E).

TABLA III

Formulación de poliuretano, (phpp)

	Ej. Comp./ Ej.	E	8	9
15	Poliol de poliéter (OH 32)	50	50	50
	Poliol polímero (OH 22)	50	50	50
	Agua (total)	3,6	3,6	3,6
20	DEOA (98%)	1,5	1,5	1,5
	Catalizador C1	0,36	0,1	0,164
	Catalizador C2	0,36	0,1	-
25	Catalizador C3	-	0,7	0,7
	Catalizador C5	-	-	0,012
	Ácido Salicílico	-	0,1	0,124
30	Niax® Silicone L-3555	1	1	1
	Índice de TDI	100	100	100
	Densidad	42	41	41,4
35	HACS	33,5	26	24

Aunque la presente invención se ha descrito en formas preferidas y con un cierto grado de particularidad, son posibles muchos cambios y variaciones en la misma y serán evidentes para los expertos en la técnica después de leer la descripción precedente. Por lo tanto, debe entenderse que la presente invención puede ponerse en práctica de otro modo distinto al descrito específicamente en la presente memoria sin apartarse del espíritu y el alcance de la misma.

ES 2 319 118 T3

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las amino(terciario)-ureas se seleccionan del grupo que consiste en mono(amino(terciario)-alquil)ureas, bis(amino(terciario)-alquil)ureas y mezclas de las mismas.

5 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto de reacción comprende además un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en amina o aminas terciarias reactivas específicas, carbonato o carbonatos de amina terciaria específicos y mezclas de los mismos como componente (c).

10 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los compuestos de amina terciaria reactiva específica se seleccionan del grupo que consiste en bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, bis(dimetilaminopropil)amina, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilamino)-2-propanol, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y mezclas de los mismos.

15 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los carbamatos de amina terciaria se seleccionan del grupo que consiste en carbamato de dimetilaminoetoxietilo, carbamato de bis(dimetilaminopropil)amino-2-propilo, carbamato de dimetilaminoetilo y mezclas de los mismos.

20 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción comprende además hacer reaccionar un compuesto de organoestaño seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos de organoestaño, óxidos de organoestaño, tioésteres de organoestaño, mercáptidos de organoestaño y mezclas de los mismos.

25 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción se efectúa en presencia de un aditivo para espuma de poliuretano seleccionado del grupo que consiste en un catalizador amínico, un catalizador de sal metálica, un reticulador, un tensioactivo silicónico, un agente soplante orgánico y mezclas de los mismos.

30 11. Una espuma de poliuretano que tiene unidades repetitivas derivadas de la reacción que comprende un polii-socianato orgánico y un componente que contiene hidrógenos activos, incluyendo agua y un poliol orgánico, y una cantidad catalíticamente eficaz de un sistema catalítico amínico de acción retardada que comprende un producto de reacción de (a) uno o más ácidos carboxílicos que tienen funcionalidad hidroxil y/o halo y (b) una o más amino(terciario)-ureas.

30

35

40

45

50

55

60

65