



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 642**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02794917 .1**
96 Fecha de presentación : **15.08.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1419189**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Procedimiento para fabricar espumas de poliuretano flexibles.**

30 Prioridad: **15.08.2001 US 312576 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street - 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Tu, Johnson;**
Casati, François, M.;
Cooper, Lance, A. y
Sonney, Jean-Marie, L.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 357 642 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para ajustar la reactividad de un sistema cuando se fabrica una espuma flexible con un nivel reducido o con ausencia de catalizador de amina.

5 La espuma flexible se basa en la polimerización de poliéter y/o poliéster-poliol con isocianatos en presencia de agua que actúa como agente de expansión. Estos sistemas contienen generalmente componentes adicionales tales como agentes de reticulación, extendedores de la cadena, tensioactivos, reguladores de celda, estabilizadores, antioxidantes, aditivos retardadores de la llama, cargas y típicamente catalizadores tales como aminas terciarias y sales organometálicas. Los niveles de los catalizadores en la formulación de poliuretano se ajustan durante el proceso de fabricación de la espuma para producir la forma apropiada en bloque en el caso de
10 producción de bloques cuadrados con equipos Maxfoam o Hennecke-Planibloc (véase Polyurethane Handbook de G. Oertel, Hanser editores, 1993, páginas 182, 183, 195 y 196) y para optimizar las propiedades finales de la espuma tales como estructura de celda, densidad, dureza, resiliencia, flujo de aire, alargamiento, resistencia al desgarro y características de envejecimiento.

15 Los catalizadores de amina terciaria utilizados corrientemente dan lugar a diversos problemas, en particular en aplicaciones de espumas flexibles, semirrígidas y rígidas. Las espumas recién preparadas que usan estos catalizadores tienen con frecuencia el olor típico de las aminas y dan lugar a un mayor desprendimiento de vapores tal como la emisión de productos volátiles.

20 La presencia, o formación, de vapores de catalizadores de amina terciaria en productos de poliuretano es perjudicial para películas de vinilo o láminas de policarbonato expuestas a los mismos. De forma específica, los catalizadores de amina terciaria presentes en espumas de poliuretano se han relacionado con el manchado de la película de vinilo y la degradación de láminas de policarbonato. Estos problemas de manchado del PVC y descomposición de policarbonato son especialmente predominantes en entornos en los que existen temperaturas elevadas durante períodos prolongados de tiempo, tal como en el interior de automóviles.

25 Se han propuesto diversas soluciones a este problema. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.517.313 divulga el uso del producto de reacción de dimetilaminopropilamina y ácido carbónico como catalizador para uso en la fabricación de poliuretano. El uso de este catalizador se ha establecido para reducir el olor y el manchado de vinilo relacionados con el uso de catalizadores de trietilendiamina convencionales. Sin embargo, este catalizador de amina, que es un catalizador mucho más débil, no puede igualar el rendimiento de un catalizador convencional tal como trietilendiamina en el curado de poliuretano. El documento EP 176.013 divulga el uso de
30 catalizadores de aminoalquilurea específicos en la fabricación de poliuretanos. Se divulga el uso de estos catalizadores de alto peso molecular como reductor del olor y de manchado del vinilo. Debido a su alto peso molecular, estos catalizadores de amina no son capaces para migrar fácilmente a través de una espuma de poliuretano y, por ello, su propensión a producir olor y a manchar las películas de vinilo es reducida. Sin embargo, cuando se someten a temperaturas elevadas como las encontradas normalmente en interiores de automóviles, estos compuestos pueden migrar dentro de una espuma.
35

40 El uso de catalizadores de amina que contienen un grupo hidrógeno reactivo con isocianato, tal como un hidroxilo o una amina primaria y/o secundaria, se propone por los suministradores de catalizadores. Dichos compuestos se divulgan en el documento EP 747.407 y en la patente de Estados Unidos 4.122.038. Una ventaja descrita de la composición de catalizador es que ésta se incorpora en el poliuretano producto. Sin embargo, para conseguir condiciones de procesado aceptables, los catalizadores normalmente necesitan usarse a altos niveles en la formulación de poliuretano para compensar su falta de movilidad durante las reacciones. Además, estos catalizadores pierden actividad una vez que han reaccionado con isocianatos.

45 En el documento PCT WO 94/02525 se divulga la polimerización previa de catalizadores de amina reactivos con un poliisocianato y un polioliol. Estas aminas modificadas con isocianato muestran una actividad catalítica comparable o mejorada al compararlas con los catalizadores de amina no modificados. No obstante, el procedimiento general presenta dificultades en la manipulación tal como la formación de gel y la baja estabilidad durante el almacenamiento.

50 Agentes de reticulación específicos se proponen en la patente de Estados Unidos 4.963.399 para producir espumas de poliuretano que presentan una reducida tendencia a manchar las películas de vinilo. Estos agentes de reticulación no se pueden usar a niveles suficientes para conseguir la actividad catalítica deseada para la espumación. Debido a la rápida gelificación, estos catalizadores afectan de forma negativa al procesado de la espuma y propiedades de la espuma, tales como la resistencia al desgarro y el alargamiento en la rotura, se ven afectadas de forma perjudicial debido a un alto nivel de reticulación. Dichas desventajas también están presentes para agentes de reticulación de aminoalcohol terciario de cadena larga como se divulga en el documento EP
55 488.219.

60 La modificación de polioliol por aminación parcial se divulga en la patente de Estados Unidos 3.838.076. Aunque esta modificación aporta una reactividad adicional al polioliol, esta modificación no permite ajustar las condiciones de procesado puesto que las funciones aminadas son rápidamente inmovilizadas en el polímero por la reacción con el isocianato. Por ello, estos polioliol aminados aportan un rápido inicio en la reacción de espumación pero posteriormente pierden la mayor parte de su actividad catalítica y no proporcionan un curado final apropiado.

5 El uso de polioles iniciados por amina específicos cuando la amina terciaria está espacialmente separada de los hidrógenos reactivos se divulga en la patente de Estados Unidos 5.476.969. En la patente de Estados Unidos 5.672.636 se divulgan polioles producidos a partir de iniciadores N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, tripropilentetramina y tetrapropilpentamina. La aplicación en ambos documentos estaba dirigida fundamentalmente a la producción de espumas de poliuretano semirrígidas y rígidas. Ningún documento divulga ajustar la reactividad de la espuma para cumplir las condiciones de procesado, tal como un proceso en bloques cuadrados continuos u optimizar las propiedades físicas de la espuma.

10 Por tanto, continúa existiendo una necesidad de reducir o eliminar catalizadores de amina en la producción de espumas flexibles de poliuretano al mismo tiempo que se mantiene un control ajustable sobre la reacción catalizada.

Un objeto de la presente invención es producir espuma de poliuretano flexible con una reducción o eliminación de catalizador convencional y/o de amina reactiva terciaria. Con una reducción o eliminación de catalizadores de amina, las desventajas asociadas con tales productos que se ha expuesto antes se pueden reducir.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar espuma flexible con bajos niveles de poliol(es) autocatalítico(s), es decir, polioles que tienen actividad catalítica capaz de reemplazar a catalizadores de amina, por lo cual, el procedimiento de fabricación no se ve adversamente afectado y puede incluso mejorar por la reducción o eliminación de los catalizadores de amina.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para ajustar la reactividad de un sistema de espuma flexible sin que esté basado en un catalizador de amina.

20 En otro aspecto, el procedimiento de la presente invención que usa el poliol autocatalítico reduce el nivel de catalizadores de amina al que los operarios pueden estar expuestos en una planta de fabricación de espuma flexible.

25 La presente invención proporciona un procedimiento para producir una espuma de poliuretano flexible usando un poliol autocatalítico en una mezcla de reacción de (a) al menos un poliisocianato orgánico con (b) una composición de poliol que comprende (b1) más de 95 por ciento y hasta 99 por ciento en peso de un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un número de hidroxilo de desde 20 hasta 800 y (b2) de menos del 5 por ciento hasta 1 por ciento en peso de al menos un compuesto de poliol autocatalítico que tiene una funcionalidad de 1 a 8 y un número de hidroxilo de desde 15 hasta 200, en donde la reactividad de la mezcla se ajusta variando la proporción de (b1) a (b2); el porcentaje en peso se basa en la cantidad total de componente poliol. (b), y (b2) es un poliol que contiene al menos un grupo amina terciaria, siendo el poliol (b2) un poliol iniciado por amina obtenido bien por alcoxilación de al menos una molécula iniciadora que es 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 2,2'-diamino-N-metildietilamina, 2,3-diamino-N-metil-etil-propilamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina o una mezcla de las mismas (c) en presencia de un agente de expansión; y (d) opcionalmente aditivos o agentes auxiliares conocidos per se para la producción de espumas de poliuretano flexibles.

35 En otra realización, la presente invención es un procedimiento como el divulgado antes en el que el poliisocianato (a) contiene al menos un poliisocianato que es un producto de reacción de un exceso de poliisocianato con un poliol como el definido en b2 antes, o una de sus mezclas.

40 Los polioles que contienen grupos amina terciaria unidos que se divulgan en la presente invención son catalíticamente activos y aceleran la reacción de adición de poliisocianatos orgánicos con compuestos polihidroxilados o poliaminados y la reacción entre el isocianato y el agente de expansión tal como agua o un ácido carboxílico o sus sales. La adición de esos polioles a una mezcla de reacción de poliuretano reduce e incluso elimina la necesidad de incluir un catalizador de amina terciario convencional en la mezcla mientras que se mantienen las capacidades de ajuste de la reactividad.

45 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano flexible, mediante el cual, se producen productos de poliuretano sin catalizador de amina mientras que se mantiene la versatilidad de los ajustes de reactividad. Además, las espumas de poliuretano producidas de acuerdo con la invención exhiben una tendencia reducida al manchado de películas de vinilo o a degradar láminas de policarbonato con las que están expuestas, tienen una tendencia reducida para producir visión de "velo azul" que está asociada con el uso de ciertos catalizadores de amina terciaria, son más respetuosas con el medio ambiente debido a la eliminación de catalizadores de amina. Estas ventajas se logran incluyendo en la mezcla de reacción bien un bajo nivel de un poliol (b2) o mediante el uso de tales niveles bajos de poliol (b2) en un prepolímero con un poliisocianato solo o con un isocianato y un segundo poliol.

55 La combinación de polioles usada en la presente invención será una combinación de (b1) y bajo nivel de (b2) como se ha descrito antes. Tal como se usa en el presente documento, el término polioles son los materiales que tienen al menos un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo que puede sufrir reacción con un isocianato. Entre tales compuestos preferentes están los materiales que tienen al menos dos grupos hidroxilo, primarios o secundarios, o al menos dos grupos amina, primaria o secundaria, ácido carboxílico o tiol por molécula. Compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula son especialmente preferentes debido a su reactividad deseable con poliisocianatos.

Los polioles (b1) adecuados que se pueden usar para producir materiales de poliuretano con los polioles (b2) autocatalíticos de la presente invención son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en el presente documento y cualquier otro polioliol y/o polioles copolímeros SAN, PIPA o PHD disponibles comercialmente. Tales polioles se describen en Polyurethane handbook, de G. Oertel, Hanser editores. También se pueden usar mezclas de uno o más polioles y/o uno o más polioles copolímeros para producir espumas de poliuretano de acuerdo con la presente invención.

Los polioles representativos incluyen: poliéter-polioles, poliéster-polioles, resinas de acetal con grupos terminales polihidroxilo, aminas y poliaminas con grupos terminales hidroxilo. Ejemplos de estos y otros materiales reactivos de isocianato adecuados se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos 4.394.491, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia. Polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles basados en polialquilen carbonato y polioles basados en polifosfato. Se prefieren los polioles preparados añadiendo óxido de alquilen, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, con un iniciador que tenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. Catalizadores para esta polimerización pueden ser bien aniónicos o catiónicos, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o BF₃ o catalizadores de fosfazenio como los descritos en el documento EP 897.940.

Los polioles o mezclas de los mismos empleados dependen del uso final del poliuretano producto producido. El peso molecular o número de hidroxilo del polioliol de base puede así, ser seleccionado para que dé lugar a una espuma flexible de baja densidad o alta densidad, convencional o de alta resiliencia, para moldeado en caliente o moldeado en frío, cuando el polímero/polioliol producido a partir del polioliol de base se convierte en un poliuretano producto mediante la reacción con un isocianato en presencia de un agente de expansión. El número de hidroxilo y peso molecular del polioliol o polioles empleados puede variar en consecuencia en un amplio intervalo. En general, el número de hidroxilo de los polioles empleados puede variar en el intervalo de 15 a 800.

En la producción de una espuma de poliuretano flexible, el polioliol es preferentemente un poliéter-polioliol y/o poliéster-polioliol. El polioliol tiene por lo general una funcionalidad promedio que varía desde 2 hasta 5, de preferencia de 2 a 4, y un número de hidroxilo promedio que varía desde 20 hasta 100 mg KOH/g, de preferencia desde 2 hasta 70 mg KOH/g. Como refinamiento adicional, la aplicación específica de la espuma influirá de manera similar en la selección del polioliol de base. Como ejemplo, para espuma moldeada, el número de hidroxilo del polioliol de base puede ser del orden de 20 a 60 con bloqueo de óxido de etileno (EO) y para espumas en bloque el número de hidroxilo puede ser del orden de 25 a 75 y es, bien de alimentación mixta de EO/PO (óxido de propileno) o está solo ligeramente rematado con EO.

Los iniciadores para la producción de polioles (b1) tienen en general de 2 a 8 grupos funcionales que reaccionarán con el óxido de alquilen para dar el polioliol. Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico y alcoholes polihidroxilados, en particular alcoholes dihidroxilados a octahidroxilados o dialquilenglicoles, por ejemplo etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa o mezclas de los mismos. Otros iniciadores incluyen compuestos lineales y compuestos cíclicos que contienen una amina terciaria tal como etanoldiamina, trietanoldiamina, y diversos isómeros de toluenodiamina.

Los polioles autocatalíticos (b2) son los que contienen al menos un nitrógeno terciario, iniciado con 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 2,2'-diamino-N-metildietilamina, 2,3-diamino-N-metil-etil-propilamina o una de sus mezclas.

Las propiedades de los polioles autocatalíticos pueden variar ampliamente como se describió anteriormente para el polioliol (b1) y parámetros tales como peso molecular promedio, número de hidroxilo, funcionalidad, etc., se seleccionarán en general en base a la aplicación de uso final de la formulación, es decir, qué tipo de espuma flexible de poliuretano. La selección de un polioliol con el número de hidroxilo apropiado, nivel de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, alimentación mixta, remate terminal, funcionalidad y peso equivalente son procedimientos normales conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, polioles con un alto nivel de óxido de etileno serán más hidrófilos, mientras que polioles con una gran cantidad de óxido de propileno u óxido de butileno serán más hidrófobos. El peso equivalente de polioliol (b2) será suficiente para proporcionar una espuma con buena flexibilidad y resiliencia. Las espumas viscoelásticas también pueden ser producidas con la presente invención.

La producción de polioles que contienen los compuestos b2 como iniciador se puede realizar por procedimientos bien conocidos en la técnica como se divulga para (b1). En general, un polioliol (b2) se prepara mediante la adición de un óxido de alquilen (EO, PO u BO), o una combinación de óxidos de alquilenos al iniciador. Catalizadores para esta polimerización pueden ser bien aniónicos o catiónicos, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o catalizadores de fosfazenio como los descritos en el documento EP 897.940. Para algunas aplicaciones se usa solamente un monómero de óxido de alquilen, para otras aplicaciones se usa una mezcla de monómeros y en algunos casos se prefiere una adición secuencial de monómeros, tal como PO seguido por una alimentación de EO, EO seguido por PO, etc. Para optimizar el rendimiento de producción se ajustan las condiciones de proceso tales

como la temperatura y presión del reactor, fracciones de alimentación y nivel de catalizador. De particular importancia es la insaturación de polioli que es menor de 0,1 meq/g y el bajo color del polioli.

Los poliéster-poliolios se pueden preparar por la reacción de (b2) con un diácido. Estos se pueden usar en combinación con poliéster-poliolios convencionales que se usan en la actualidad en espumas en bloque.

5 Las limitaciones descritas con respecto a las características de los poliolios (b1) y (b2) anteriores no se pretende que sean limitantes sino meramente ilustrativas del gran número de posibles combinaciones para el polioli o poliolios usados.

10 La relación en peso de (b1) a (b2) variará dependiendo de la reactividad del sistema y del perfil de reacción requerido por la aplicación específica para producir bloques cuadrados y para optimizar las condiciones de proceso y características de la espuma final. La adición de (b2) reduce e incluso elimina la necesidad de usar cualquier catalizador de amina. La reactividad se puede ajustar "sobre la marcha", es decir, sin detener la máquina y variando las respectivas producciones de la bomba de polioli, en el caso de espuma en bloque, o para cada vaciado en molde, en el caso de moldeado, incrementando o disminuyendo la concentración de (b2) en relación con (b1) de nuevo a través de ajustes de la producción de la bomba apropiados. Así, aunque la (b) total se ajuste al tamaño de la masa o a la densidad de la parte moldeada a producir en relación con el nivel de agua y otros agentes de expansión, temperatura de las materias primas, presión atmosférica o cualquier otro parámetro que influya en estos procedimientos de producción de espuma flexible como es conocido por los expertos en la técnica, el nivel de (b2) se puede ajustar, reducir o aumentar, para satisfacer el cambio de las condiciones de proceso, especialmente cuando se producen bloques cuadrados o cuando se usa el proceso de espumado y/o a presión reducida descrito en el documento. 5.194.453 y para optimizar las características físicas de la espuma.

20 Se ha encontrado, de manera sorprendente que, en la producción de espuma flexible, en particular la producción continua de espuma en bloque, el catalizador de amina convencional puede ser reemplazado por un bajo nivel de un polioli (b2) de alto peso equivalente. Por un bajo nivel se quiere decir menor que 5 por ciento en peso del peso de polioli total, y preferentemente menor que 4 por ciento en peso del peso de polioli total. La producción continua de espuma flexible es conocida en la técnica, véanse por ejemplo las patentes de Estados Unidos 3.325.823 y 4.492.664 y Polyurethane Handbook de G. Oertel.

25 Se puede usar también la combinación de dos o más poliolios autocatalíticos de tipo (b2) con resultados satisfactorios en una única formulación de poliuretano cuando se desea, por ejemplo, ajustar las reacciones de expansión y gelificación modificando las dos estructuras de polioli con diferentes funcionalidades, pesos equivalentes, proporción EO/PO, etc., y sus cantidades respectivas en las formulaciones.

30 La neutralización ácida del polioli (b2) también se puede considerar cuando, por ejemplo, se requiere una acción retardada. Los ácidos usados pueden ser ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido salicílico, ácido acrílico, ácido 2-cloropropiónico, un aminoácido o un ácido no orgánico tal como ácido sulfúrico o fosfórico.

35 También se pueden usar en la formulación de poliuretano poliolios que se han hecho reaccionar con antelación con poliisocianatos y polioli (b2) sin funciones isocianato libres. Los prepolímeros de isocianato basados en polioli (b2) se pueden preparar con equipo convencional, usando procedimientos convencionales tales como calentando el polioli (b2) en un reactor y añadiendo lentamente el isocianato bajo agitación y luego añadiendo finalmente un segundo polioli, o haciendo reaccionar con antelación un primer polioli con un diisocianato y luego añadiendo el polioli (b2).

40 Los isocianatos que se pueden usar con los poliolios autocatalíticos de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Se prefieren los isocianatos aromáticos, en especial poliisocianatos aromáticos.

45 Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4'-, 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), TDI modificados con biuret, isocianatos polimerizados, diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano y diisocianato de difenil-éter y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifenil-éter.

50 Se pueden usar mezclas de isocianatos tales como las mezclas comercialmente disponibles de los isómeros 2,4- y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de esta invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilendifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI. También se pueden usar prepolímeros a base de MDI o TDI, preparados bien con polioli (b1), polioli (b2) o cualquier otro polioli que se ha descrito antes. Los prepolímeros con grupos isocianato terminales se preparan haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato con poliolios, incluyendo poliolios aminados o iminas/enaminas de los mismos o poliaminas.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno,

diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos citados antes y mezclas de los mismos.

Para espumas flexibles de poliuretano se prefiere el agua como agente de expansión. La cantidad de agua varía preferentemente en el intervalo de desde 0,5 a 10 partes en peso, más preferentemente de 2 a 7 partes en peso tomando como base 100 partes en peso de polioliol. También se pueden usar ácidos carboxílicos o sales como agentes de expansión y los polioliols tales como (b2) son especialmente eficaces para esta aplicación.

El uso de dióxido de carbono, bien como gas o como líquido, como agente de expansión auxiliar, además del agua, es de especial interés con polioliols (b2), así como el uso de metilal o dimetoximetano por sí mismo o combinado con dióxido de carbono y el uso de carbonato de dimetilo. También se puede contemplar en la presente invención el uso de presión atmosférica ajustada y/o espumación, como se describe en el documento US 5.194.453 para variar la densidad de la espuma y el confort.

Además de los componentes críticos anteriores, con frecuencia se desea emplear otros diversos ingredientes en la preparación de polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales se encuentran tensioactivos, conservantes, retardadores de la llama, colorantes, antioxidantes, agentes reforzantes, estabilizadores y cargas.

Al fabricar la espuma de poliuretano, por lo general se prefiere emplear una cantidad de tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción de formación de espuma hasta su curado. Tales tensioactivos comprenden ventajosamente un tensioactivo de organosilicona líquido o sólido. Otros tensioactivos incluyen éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de bisulfato de alquilo de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos y ácidos alquilarilsulfónicos. Se emplean tales tensioactivos en cantidades suficientes para estabilizar la mezcla de reacción de formación de espuma frente al colapso y la formación de celdas irregulares, grandes. Típicamente, 0,2 a 3 partes del tensioactivo por 100 partes en peso de polioliol (b) total, es suficiente para este propósito.

Se puede usar uno o más catalizadores organometálicos para la reacción del polioliol con el poliisocianato. Los catalizadores organometálicos ejemplo incluyen catalizadores organomercurícos, organoplúmbicos, organoférricos y organoestánnicos, siendo preferidos entre éstos los catalizadores organoestánnicos. Los catalizadores de estaño adecuados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como dilaurato de dibutilestaño, así como otros compuestos organometálicos tal como se describen en la patente de EE.UU. 2.846.408. También se puede emplear opcionalmente en la presente memoria un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, dando como resultado un poliisocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino. La cantidad reducida de catalizadores de amina, tal como dimetiletanolamina, trietilendiamina o bis(dimetilaminoetil)éter puede variar de 0,02 a 5 por ciento en la formulación y se pueden usar catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación.

Se puede añadir un agente de reticulación o un extendedor de la cadena, si es necesario. El agente de reticulación o el extendedor de la cadena incluye alcoholes polihidroxiados de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y glicerina; polioliols de amina de bajo peso molecular, tales como dietanolamina y trietanolamina; poliaminas tales como etilendiamina, xililendiamina y metilen-bis(o-cloroanilina). El uso de tales agentes de reticulación o extendedores de la cadena se conoce en la técnica, como se describe en las patentes de EE.UU. 4.863.979 y 4.963.399 y la patente europea EP 549.120, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

Las aplicaciones para espumas producidas por la presente invención son las conocidas en la industria. Las espumas flexibles encuentran uso en aplicaciones tales como piezas de vehículos, tales como asientos, reposabrazos, salpicaderos o paneles de instrumentos, visores solares, revestimientos de puertas, piezas de aislamiento acústico bien bajo las alfombras o en otras partes del interior del vehículo o en el vano motor, así como en muchas aplicaciones domésticas tales como suelas de calzado, rellenos de telas, electrodomésticos, muebles y ropa de cama.

El procesamiento para producir productos de poliuretano se conoce bien en la técnica. En general, se pueden mezclar juntos componentes de la mezcla de reacción de formación de poliuretano de cualquier manera oportuna, por ejemplo usando cualquier equipo de mezclamiento descrito en la técnica anterior para el propósito, tal como se describe en Polyurethane Handbook, de G. Oertel, Hanser editores.

Los productos de poliuretano se producen bien de forma continua o discontinua, por inyección, vaciado, pulverización, colada, estampado, etc; estos se preparan bajo condiciones de espumado libre o de moldeo, a presión atmosférica, presión de aire aumentada o reducida, con o sin agentes de desmoldeo, revestimiento en molde, o cualquier otra inserción o piel colocada en el molde. Las espumas moldeadas flexibles pueden ser de dureza simple o doble.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención y no se deberían interpretar como limitantes de ninguna manera. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes se dan en peso.

Una descripción de los materiales de partida usados en los ejemplos es como sigue.

- Dabco DC 5160 es un tensioactivo a base de silicona disponible de Air Products and Chemicals Inc
- Tegostab B2370 es un tensioactivo a base de silicona disponible de Goldschmidt AG
- Dabco BLV es un catalizador de amina terciaria mezcla de Dabco BL11 (bis(dimetilaminoetil)éter y Dabco 33LV (trietilendiamina) disponible de Air Products and Chemicals, Inc.
- 5 Dabco T-9 es un catalizador de octoato estannoso disponible de Air Products and Chemicals, Inc.
- VORANOL 3137A es un poliol mixto de polioxipropileno polioxietileno iniciado con glicerol que tiene un número de hidroxilos medio de 56, disponible de The Dow Chemical Company.
- VORANOL 3040 es un poliol similar a 3137 que tiene un número de hidroxilos medio de 57, disponible de The Dow Chemical Company.
- 10 VORANATE T-80 es TDI 80/20 disponible de The Dow Chemical Company.
- Poliol A es un triol iniciado con N-metil-1,3-propilendiamina
- Voranol 3137A similar en composición a
- Poliol B es un tetraol propoxilado de 1.700 EW rematado con EO de 15 por ciento iniciado con 3,3'-diamino-N-metildipropilamina.
- 15 Poliol C es un diol propoxilado de 1.000 EW rematado con EO de 15 por ciento iniciado con DMAPA.

20 Todas las espumas se prepararon en el laboratorio mediante espumado en caja de acuerdo con el siguiente procedimiento: premezclar 600 gramos de polioles con tensioactivos, eventualmente catalizadores y agua, luego mezclar durante 15 segundos a 1.800 rpm usando una mezcladora de varilla. El catalizador de estaño, dispersado en volumen, se añadió entonces a los componentes agitados y se mezcló durante otros 15 segundos a 1.800 rpm. Se añadió entonces la cantidad requerida de TDI al recipiente y se mezcló intensamente durante 3 segundos a 2.400 rpm. Se vertieron los contenidos del recipiente en una caja de madera de 15 " x 15 " x 10 " revestida con una bolsa de polietileno. Se registraron entonces el tiempo de cremado, de expansión, el grado de endurecimiento de la espuma y cualquier característica específica de la reacción. Las masas de espuma se dejaron curar durante la noche en una campana de humos ventilada. Se colocaron entonces en un recipiente a temperatura ambiente y seis días después de la espumación se sometieron a acondicionamiento y ensayo de la espuma de acuerdo con los procedimientos de ensayo de la norma ASTM D 3574-83.

Ejemplos 1, 2 y 3

30 Se prepararon espumas flexibles de espumado libre de acuerdo con las formulaciones 1, 2 y 3 en base a polioles A y B de la invención y, para comparación, de acuerdo con las formulaciones C1 y C2, usando el catalizador de amina convencional Dabco BLV. Todas las formulaciones se dan en partes en peso. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	1*	C1*	2*	C2*	3
Voranol 3137A	97	100	97	100	97
Poliol A	3	0	3		
Poliol B					3
Dabco BLV	0	0,12		0,12	
Dabco DC	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
5160					
Dabco T9	0,15	0,15	0,30	0,30	0,30
Agua	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Voranate T-80					
Fusión	115	115	104	104	104
Tiempo de cremado (s)	13	13	12	13	15

	1*	C1*	2*	C2*	3
Tiempo de espumado (s)	89	90	68	72	72
Densidad de espumado libre (kg/m3)	17,2	17,1	16,4	16,6	16,7
IFD 25 por ciento (N)	212	201	198	203	204
IFD 65 por ciento (N)	28,03	381	359	372	374
Flujo de aire (cfm)	3,5	4,5	0,52	0,53	0,53
Resiliencia (porcentaje)	32	21	26	25	26
Resistencia al desgarro (kg/cm)	0,29	0,23	0,45	0,43	0,43
Resistencia a la tracción (kg/cm2)	0,93	0,86	1,22	1,12	1,13
Alargamiento en la rotura (porcentaje)	71	67	127	123	133
Deformación permanente al 90% ct (porcentaje)	11,0	8,7	6,0	3,9	6,3
Deformación permanente al 90% cd (porcentaje)	12,2	9,7	6,6	4,4	448 (7,0)
*No son ejemplos de la presente invención.					

Las espumas 1, 2 y 3 preparadas con bajos niveles de polioles A y B autocatalíticos y sin catalizadores de amina tienen reactividad y propiedades físicas comparables a las espumas C1 y C2 basadas en catalizadores de amina convencionales. Además, es sorprendente ver que el aumento en Dabco T-9 dio los mismos valores de flujo de aire con polioles A y B que con el catalizador convencional Dabco BLV. Es sabido que el equilibrio entre los catalizadores de amina y de estaño siempre es crítico, en especial a tales densidades de espuma bajas, y que una mala catálisis de expansión (amina) conducirá a dificultades de procesamiento y características insuficientes de la espuma. Los Ejemplos 1, 2 y 3 demuestran la versatilidad de la presente tecnología puesto que estos polioles tienen pesos equivalentes altos.+

5

10 Ejemplo 4

Una espuma 4 idéntica a la espuma 3, pero con 95 partes en peso de Voranol 337A y 5 partes de polioliol B, tuvo un tiempo de cremado de 13 segundos y un tiempo de expansión de 67 segundos con una densidad de 17 kg/m3 y el resto de propiedades físicas comparables a la espuma 3B. Esto confirma que la reactividad aumenta, como se pone de manifiesto por una disminución en los tiempos de cremado y de expansión, cuando el nivel de polioliol B aumenta en la formulación, por ello, dicho perfil de reactividad se puede ajustar cambiando el nivel de polioliol (b2) en la formulación de espuma.

15

EJEMPLO 5

Se produjeron dos espumas de expansión libre: formulación 5 basada en polioliol A y C3 (comparativo) con menores niveles de agua que con los ejemplos 1, 2 y 3. Las formulaciones y resultados se dan en la Tabla 2.

20

Tabla 2

	Formulación 5*		Formulación C3*	
Voranol 3137A	97		100	
Polioliol A	3		0	
Agua	3,7		3,7	
Dabco DC 5160	1,0		1,0	
Dabco BLV	0		0,09	
Dabco T9	0,21		0,21	
Voranate T80				

	Formulación 5*		Formulación C3*	
Fusión	110		110	
Tiempo de cremado (s)	14		13	
Tiempo de espumado (s)	111		116	
Expansión	Sí		Sí	
Flujo de aire (cfm)	2,2		2,9	
Densidad(kg/m3)	26,0		26,8	
IFD 25 por ciento (N)	208		204	
Resiliencia (porcentaje)	41		42	
Resistencia al desgarro kg/cm	0,39		0,30	
Resistencia a la tracción (kg/cm2)	0,99		0,91	
Alargamiento en la rotura (porcentaje)	116		106	
Deformación permanente al 90% cd 91 (porcentaje)	3,1		2,5	
*espuma no forma parte de la invención				

Estos ejemplos confirman que el uso de polioliol A en baja concentración en la formulación 5 produce una buena espuma flexible, comparable a la espuma C3 preparada con el catalizador de amina convencional. Por ello, la tecnología se puede aplicar a una amplia gama de densidades de espuma según sea necesario por la industria.

5 Ejemplo 6

Dos espumas 6 y C4, basadas en dos niveles diferentes de polioliol C, muestran la influencia sobre la reactividad de espuma como se presenta en la Tabla 3 siguiente con Dabco T-9 a 0,18 partes, Tegostab B-2370 a 0,80 partes y agua a 4,0 partes. No se añadió catalizador de amina.

Tabla 3

Ejemplo	6 C	C4 *
Voranol 3040	96	93
Polioliol C	4	7
Índice T-80	110	110
Tiempo de cremado (s)	7	6
Tiempo de espumado (s)	100	82
<ul style="list-style-type: none"> ● espuma comparativa, no forma parte de la invención ● La formulación C4 fue demasiado reactiva y dio una espuma con fuerte asentamiento de 4 a 5 cm al final del espumado. Dicho asentamiento conduce a una mayor densidad de la espuma y a una menor estructura celular. 		

10

Otras realizaciones de la invención serán obvias para los expertos en la materia a partir de una consideración de esta memoria descriptiva o práctica de la invención descrita en la misma. Se pretende que los ejemplos sean considerados únicamente a modo de ejemplo, estando indicado el verdadero ámbito de la invención por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir una espuma de poliuretano flexible usando un poliol autocatalítico en una mezcla de reacción de (a) al menos un poliisocianato orgánico con (b) una composición de poliol que comprende (b1) de 95 por ciento y hasta 99 por ciento en peso de un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un número de hidroxilo de desde 20 hasta 800 y (b2) de 5 por ciento hasta 1 por ciento en peso de al menos un compuesto de poliol autocatalítico que tiene una funcionalidad de 1 a 8 y un número de hidroxilo de desde 15 hasta 200, en donde la reactividad de la mezcla se ajusta variando la proporción de (b1) a (b2); el porcentaje en peso está basado en la cantidad total de componente poliol (b), y (b2) es un poliol que contiene al menos un grupo amina terciaria, siendo el poliol (b2) un poliol iniciado por amina obtenido bien por alcoxilación de al menos una molécula iniciadora que es 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 2,2'-diamino-N metildietilamina, 2,3-diamino-N-metil-etil-propilamina, o una mezcla de las mismas (c) en presencia de un agente de expansión; y (d) opcionalmente aditivos o agentes auxiliares conocidos per se para la producción de espumas de poliuretano flexibles.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento continuo para la producción de espuma en bloques.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador para el poliol (b1) se selecciona de ácidos dicarboxílicos orgánicos, alcoholes dihidroxilados a octahidroxilados y dialquilenglicoles.
- 20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el iniciador para el poliol (b1) se selecciona de ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa y sus mezclas.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador para el poliol b2 es 3,3'-diamino-N-metildipropilamina.