



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 380 716**

⑯ Int. Cl.:
C08J 9/00
(2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑯ Número de solicitud europea: **07821961 .5**
⑯ Fecha de presentación: **29.10.2007**
⑯ Número de publicación de la solicitud: **2099851**
⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

④ Título: **Formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría para la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad o de soluciones de activador de espuma blanda fría**

⑩ Prioridad:
15.12.2006 US 639615

⑦ Titular/es:
**EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH
GOLDSCHMIDTSTRASSE 100
45127 ESSEN, DE**

④ Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2012

⑦ Inventor/es:
**GLOS, Martin;
BUNTING, William;
MODRO, Harald y
VIDAKOVIC, Mladen**

④ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2012

⑦ Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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

5 Formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría para la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad o de disoluciones de activador de espuma blanda fría

10 10 Objeto de la presente invención son formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad o para uso en la preparación de disoluciones de activador de espuma blanda fría para espumas de poliuretano de gran elasticidad y su uso. Otros objetos de la presente invención son disoluciones de activador de espuma blanda fría a base de las formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría, así como espumas frías de poliuretano de gran elasticidad, que se pueden obtener utilizando las formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría y/o disoluciones de activador de espuma blanda fría.

15 15 Las espumas blandas frías de poliuretano se designan también como "espumas frías" o bien "espumas de gran elasticidad (espumas HR)".

20 20 Las espumas frías de poliuretano de gran elasticidad encuentran múltiples usos para la fabricación de colchones, muebles tapizados o asientos para automóviles. Su producción tiene lugar mediante reacción de isocianatos con polioles. Estabilizadores de la espuma sirven en la producción de espumas blandas frías de poliuretano para la estabilización de la espuma expandida. Se ocupan de que se forme una estructura regular de las celdillas y que no aparezcan tampoco defectos en la zona de la piel inferior.

25 25 Para la producción de las espumas blandas frías de poliuretano se emplean habitualmente poliéteres, reticulantes y polisocianatos, así como coadyuvantes habituales tales como catalizadores, estabilizadores, agentes propulsores y similares. Todos estos procedimientos tienen en común que mediante una reticulación temprana de la espuma de poliuretano el sistema presenta una estabilidad propia elevada. Por lo tanto, en muchos casos se puede o se debe renunciar al uso de un copolímero de polisiloxano-poliéter como un aditivo estabilizante de la espuma contra la reversión, ya que estos – estabilizadores de la espuma, indispensables en las denominadas "espumas calientes" – pueden conducir en el caso de las "espumas frías" a una tendencia a la contracción no tolerable.

30 30 Existe una pluralidad de procedimientos de producción de espumas blandas de poliuretano de gran elasticidad que se describen a fondo en la bibliografía. Así, en la memoria de publicación DE-A-25 33 074, a la que se hace referencia en su totalidad, se indica ya una pluralidad de citas bibliográficas que describen la producción a gran escala de espumas blandas de poliuretano.

35 35 Además, la producción de espumas blandas de poliuretano se describe en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 7 (editor: G. Oertel), Polyurethane, editorial Carl Hanser, Munich; Viena, 2^a edición 1983, al que se hace referencia en su totalidad.

40 40 Estabilizadores tales como siloxanos se utilizan la mayoría de las veces no como sustancias puras, sino como componentes incorporados en una formulación correspondiente, con el fin de mejorar la capacidad de dosificación o la capacidad de incorporación en la matriz de reacción. Para la disolución de los siloxanos se utilizan para formulaciones de este tipo diferentes sustancias orgánicas en calidad de "disolvente". En la memoria de publicación DE-A-2 356 443 se describe una pluralidad de disolventes orgánicos para la preparación de formulaciones con contenido en aceites de siloxano, modificados con aralquilo.

45 50 Sin embargo, los disolventes orgánicos conllevan una serie de inconvenientes tales como una clasificación toxicológica problemática, una inflamabilidad de la formulación demasiado elevada y/o una emisión no deseada de restos de disolventes orgánicos de la espuma resultante. Además, los disolventes orgánicos pueden afectar a las propiedades de la espuma blanda fría de poliuretano tal como la estructura de los poros, elasticidad y similares.

55 55 El uso de agua con respecto a disolventes orgánicos tiene la ventaja de que el agua está disponible casi de forma ilimitada, no es tóxica y no es inflamable. Además, el agua se puede purificar fácilmente y eliminar sin complejidad técnica alguna. Otra ventaja es que las disposiciones de seguridad para el almacenamiento del agua son despreciablemente escasas. Considerado en conjunto, mediante el uso de agua como disolvente se puede reducir claramente la complejidad y, condicionado por ello, los costes de preparación de la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención con respecto a sistemas no acuosos.

60 60 Misión de la presente invención es proporcionar formulaciones de estabilizador de espuma blanda fría con contenido en compuestos de polisiloxano insolubles en agua, así como disoluciones de activador de espuma blanda fría que eviten al menos uno de los inconvenientes anteriores.

El problema de la presente invención se resuelve mediante una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad o para uso en la preparación de disoluciones de activador de espuma blanda fría para espumas frías de poliuretano de gran elasticidad, comprendiendo la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría los siguientes componentes:

- a) $\geq 0,1$ a $\leq 80\%$ en peso de al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua con un peso molecular de al menos ≥ 300 g/mol y ≤ 10.000 g/mol,
 - b) $\geq 2\%$ en peso de agua,
 - c) $\geq 0,1\%$ en peso de tensioactivo,
 - d) ≥ 0 a 10% en peso de aditivos, elegidos del grupo que comprende espesantes, anticongelantes, disolventes orgánicos y/o biocidas,
 - e) $\geq 0\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua,
- en donde la proporción en peso de los componentes antes mencionados se elige de modo que la proporción en peso total de los componentes ascienda como máximo a 100% en peso, referido a la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener $\geq 0,2$ a $\leq 70\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,5$ a $\leq 60\%$ en peso, de manera adicionalmente preferida ≥ 1 a $\leq 50\%$ en peso, todavía de manera preferida ≥ 2 a $\leq 40\%$ en peso y, además, de manera preferida, ≥ 3 a $\leq 30\%$ en peso de al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener ≥ 5 a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente ≥ 10 a $\leq 97\%$ en peso, de manera adicionalmente preferida ≥ 15 a $\leq 95\%$ en peso, todavía de manera preferida ≥ 20 a $\leq 92\%$ en peso y, además, de manera preferida, ≥ 40 a $\leq 90\%$ en peso de agua.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener $\geq 0,1$ a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,2$ a $\leq 90\%$ en peso, de manera adicionalmente preferida $\geq 0,3$ a $\leq 40\%$ en peso, todavía de manera preferida $\geq 0,8$ a $\leq 15\%$ en peso y, además, de manera preferida, ≥ 1 a $\leq 10\%$ en peso de tensioactivo. El tensioactivo puede ser, en particular, soluble en agua.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener $\geq 0,5$ a $\leq 9\%$ en peso, preferiblemente ≥ 1 a $\leq 8\%$ en peso, de manera adicionalmente preferida ≥ 2 a $\leq 7\%$ en peso, todavía de manera preferida ≥ 3 a $\leq 6\%$ en peso y, además, de manera preferida, ≥ 4 a $\leq 5\%$ en peso de aditivos, seleccionados del grupo que comprende espesantes, anticongelantes, disolventes orgánicos y/o biocidas.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener $\geq 0,2$ a $\leq 70\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,5$ a $\leq 60\%$ en peso, de manera adicionalmente preferida ≥ 1 a $\leq 50\%$ en peso, todavía de manera preferida ≥ 2 a $\leq 40\%$ en peso y, además, de manera preferida, ≥ 3 a $\leq 30\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua, en donde el o los siloxanos solubles en agua están contenidos preferiblemente con como máximo una proporción en peso doble, referida al compuesto de polisiloxano insoluble en agua, en la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.

La proporción en peso de los componentes antes mencionados, si no se indica expresamente de otro modo, se elige de manera que la proporción en peso total de los componentes ascienda como máximo a 100% en peso, referido a la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.

Si no se indica otra cosa, los respectivos componentes pueden presentarse individualmente o en forma de mezcla. Incluso, se prefiere que el compuesto de polisiloxano insoluble en agua se presente en forma de mezcla.

Los compuestos utilizables de acuerdo con la invención, que comprenden compuestos de polisiloxano insolubles en agua, tensioactivos, aditivos, siloxanos solubles en agua, así como, eventualmente, otros aditivos, son en cada caso diferentes entre sí y no se comprenden mutuamente entre sí. Así, por ejemplo, el tensioactivo no comprende compuestos de polisiloxano insolubles en agua así como siloxano soluble en agua, y viceversa. Además, por ejemplo, los aditivos no comprenden tensioactivos; compuestos de polisiloxano insolubles en agua así como siloxano soluble en agua, y viceversa.

El peso de los siloxanos insolubles en agua y solubles en agua en la formulación de estabilizador de espuma blanda fría puede ascender (en total) a $\geq 0,2$ a $\leq 70\%$ en peso, preferiblemente a $\geq 0,5$ a $\leq 60\%$ en peso, de manera adicionalmente preferida ≥ 1 a $\leq 50\%$ en peso, todavía de manera preferida ≥ 2 a $\leq 40\%$ en peso y, además, de manera preferida, ≥ 3 a $\leq 30\%$ en peso, referido al peso total de la formulación de estabilizador de espuma blanda

fría de acuerdo con la invención.

Si el contenido en agua de la formulación se encuentra en el intervalo de 60 a 98% en peso, el cociente formado por la proporción en masa de los siloxanos solubles en agua, dividido por la proporción en masa de los siloxanos insolubles en agua en la formulación puede encontrarse en el intervalo de 0 a 5. En la mayoría de los casos, el cociente puede ser ≤ 4 , ≤ 2 o también ≤ 1 .

La disolución de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener ≥ 1 siloxanos solubles en agua, pero puede estar también exenta de siloxanos solubles en agua. Para el caso de que la disolución de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención contenga siloxanos solubles en agua, puede ser preferible que el siloxano soluble en agua esté contenido como máximo con la proporción en peso doble, referido al compuesto de polisiloxano insoluble en agua, en la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.

Además, de acuerdo con la invención se puede preferir que el cociente (Q) formado por la proporción en masa de los tensioactivos empleados, dividida por la proporción en masa de los siloxanos insolubles en agua en la disolución de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención sea de $0 < Q \leq 1$, en particular $Q \leq 0,5$, todavía de manera preferida $Q \leq 0,2$ o incluso $Q \leq 0,15$.

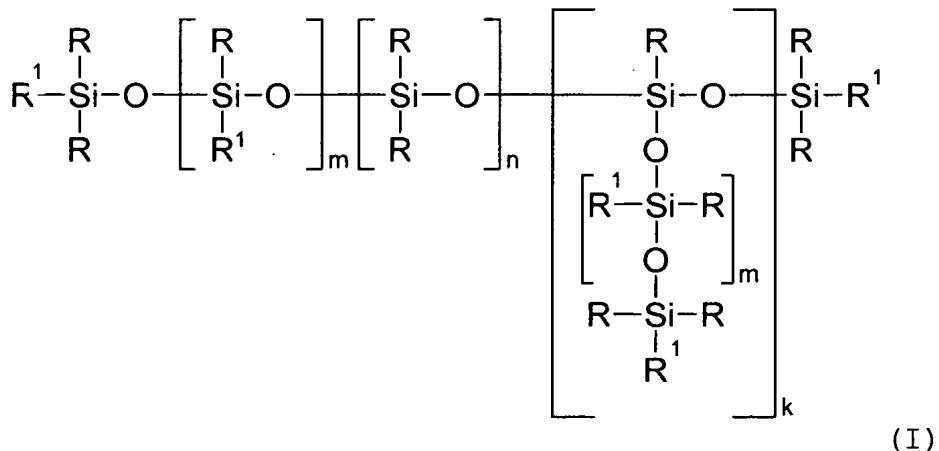
Se prefiere particularmente que el contenido en agua de la disolución de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención se encuentre en el intervalo de ≥ 60 a ≤ 98 % en peso y/o que el cociente formado por la proporción en masa de los tensioactivos empleados por la proporción en masa de los siloxanos insolubles en agua en la formulación sea $0 < Q \leq 1$ y, en particular, $Q \leq 0,5$, todavía de manera más preferida $Q \leq 0,2$ o incluso $Q \leq 0,15$.

Se encontró que una proporción demasiado elevada de tensioactivos puede ser desventajosa para el proceso de espumación. Por ejemplo, se puede dañar a la estructura de la espuma. Además, los tensioactivos en la espuma pueden conducir a emisiones u otros efectos secundarios indeseados.

Además, es una misión de la presente invención proporcionar una disolución de estabilizador de espuma blanda fría que presente una proporción lo más elevada posible de agua y siloxano, dado que estos dos componentes se requieren para la espumación. La proporción de sustancias tales como tensioactivos que no son necesarios para la espumación se reduce, por lo tanto, de acuerdo con la invención, a ser posible a un mínimo.

Otra disolución de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención preferida comprende los siguientes componentes:

a) 0,1 a 80% en peso de al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua con un peso molecular de ≤ 10.000 g/mol y con la siguiente fórmula general I:



en donde

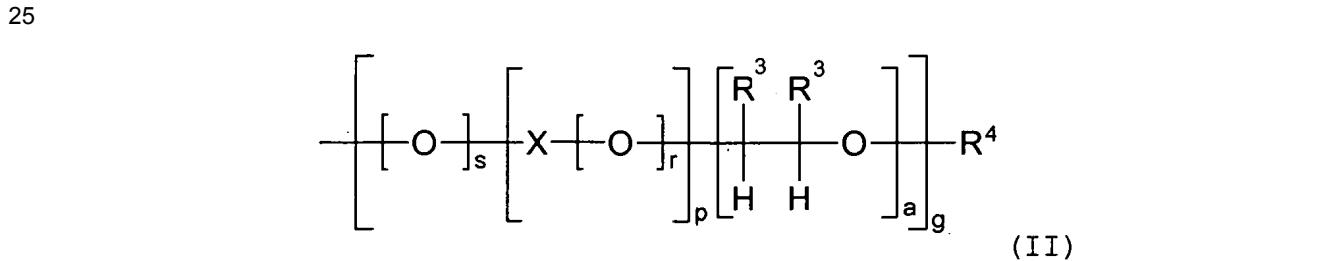
R, iguales o diferentes entre sí, son un radical hidrocarbonado con 1 a 50 átomos de C lineal, ramificado, insaturado o saturado,

R¹ son R, OH, iguales o diferentes entre sí, un radical hidrocarbonado con 1 a 100 átomos de C lineal, ramificado, insaturado o saturado, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo

- N, S, O, P, F, Cl, Br y/o I,
 n ≥ 0 a 50,
 m ≥ 0 a 50,
 k ≥ 0 a 10
- 5 b) 2 a 99% en peso de agua,
 c) 0,1 a 90% en peso de tensioactivo,
 d) ≥ 0 a 10% en peso de aditivos, elegidos del grupo que comprende espesantes, anticongelantes, disolventes orgánicos y/o biocidas,
 e) ≥ 0 a 80% en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua,
- 10 con la condición de que $n + m \geq 2$ y $n + m \leq 70$, eligiéndose la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, referida al peso total de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría, ascienda como máximo a 100% en peso.

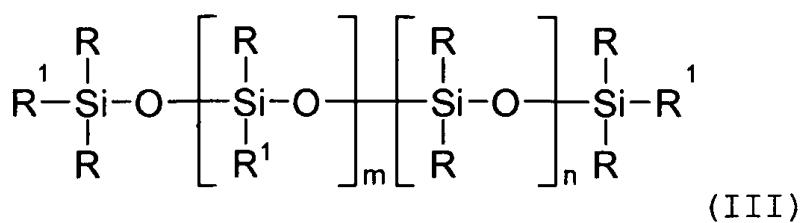
15 Además, se prefiere una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría que contenga al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua de acuerdo con la fórmula general I, en donde
 R, iguales o diferentes entre sí, son radical alquilo o arilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo y, preferiblemente, metilo,
 n es 1 a 50, preferiblemente 3 a 40 y, de manera particularmente preferida, 5 a 25,
 m es ≥ 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 y, de manera particularmente preferida, 3 a 10,
 20 k es ≥ 1 a 10, preferiblemente 2 a 8 y, de manera particularmente preferida, 3 a 6.

Además, se prefiere una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría que contenga al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua de acuerdo con la fórmula general I, en donde al menos un R^1 es una cadena lateral de acuerdo con la fórmula II:



en donde
 30 R^3 iguales o diferentes entre sí, son H, metilo, etilo, propilo o fenilo,
 R^4 , iguales o diferentes entre sí, son H, radical alquilo, acilo, acetilo, arilo, preferiblemente un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C monovalente o divalente, y preferiblemente un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C monovalente ($g = 1$) o divalente ($g = 2$) con al menos un heteroátomo elegido del grupo N, S, O, P, F, Cl, Br y/o I, en donde en el caso de que $g = 2$, dos compuestos de la fórmula general (I) son enlazados por el radical de la fórmula (II),
 35 X es un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C, saturado, insaturado, ramificado, cíclico, difuncional, que también puede contener heteroátomos tales como N, u O,
 a es ≥ 0 a ≤ 30 , preferiblemente 1 a 25 y de manera preferida 2 a 20,
 g es 1 ó 2,
 p es 0 ó 1,
 r es 0 ó 1,
 40 s = 0 ó 1.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, el compuesto de polisiloxano insoluble en agua, utilizable de acuerdo con la invención, presenta la siguiente fórmula III:



45 en donde

5 R, iguales o diferentes entre sí, son metilo o etilo,
 R¹ son R, OH, iguales o diferentes entre sí, radicales alquilo con contenido en grupos hidroxi, amino, cloro o
 ciano, preferiblemente hidroxialquilo, aminoalquilo, cloropropilo o cianopropilo,
 n es ≥ 2 a 30, preferiblemente 3 a 25 y, de manera particularmente preferida, 4 a 25,
 m es ≥ 0 a ≤ 5.

10 Para el experto en la materia es evidente que los compuestos de polisiloxano insolubles en agua, utilizables de acuerdo con la invención, se presentan en forma de una mezcla, cuya distribución es establecida esencialmente por leyes estadísticas. Las distintas unidades estructurales en las fórmulas I, II y III precedentes pueden estar dispuestas de forma estadística o a modo de bloques. Los valores para a, g, n, m, k, p, r y/o s corresponden, por lo tanto, a valores medios.

15 Los compuestos de polisiloxano insolubles en agua, utilizables de acuerdo con la invención, son adecuados para la producción de espumas blandas frías de poliuretano.

20 En la producción de espumas blandas de poliuretano se distingue, en función de la reactividad de las materias primas, entre espumas blandas calientes de poliuretano (en lo que sigue, espumas calientes) y espumas blandas frías de poliuretano (en lo que sigue, espumas frías) derivándose las expresiones de la espumación en el molde. Así, en la producción de espumas calientes se requiere, después del proceso de moldeo y en virtud de la baja reactividad de las materias primas, calentar la espuma en el molde a temperatura elevada, por ejemplo de ≥ 90°C, para la reticulación completa; por lo tanto, estas espumas se designan como espumas calientes.

25 El desarrollo de poliéter-polioles muy reactivos y, eventualmente, el uso adicional de reticulantes hacen posible, por el contrario, llevar a cabo la producción de la espuma en el molde con una menor aportación de calor en virtud del rápido endurecimiento. Por lo tanto, espumas de este tipo se denominan espumas frías.

30 Junto a la espumación en el molde, también es en este caso posible llevar a cabo la espumación según el procedimiento en bloque, para lo cual se han universalizado asimismo las expresiones espuma fría o bien espuma caliente.

35 En virtud de las distintas materias primas, las espumas frías presentan propiedades físicas muy típicas que se diferencian de las espumas calientes.

40 Las espumas frías poseen:

- 35 (a) un tacto a modo de látex,
- (b) una elasticidad incrementada con respecto a las espumas calientes convencionales, por lo que estas espumas se denominan también "espumas de gran elasticidad" (espumas HR),
- (c) una característica de resistencia a la compresión diferente de la espuma caliente (factor SAG más elevado) y, con ello, presentan, en el caso de uso como material de tapicería, un mejor confort de asiento (espuma para muebles),
- (d) buenas propiedades de uso continuo, con tendencia a la fatiga sólo escasa, lo cual es de gran interés, en particular, en el sector del automóvil,
- (e) en virtud de su comportamiento en estado fundido, una mejor resistencia a la llama que las espumas calientes convencionales,
- (f) un balance energético más favorable y tiempos de parada más cortos en la espumación en el molde.

50 Otra característica esencial de las espumas frías es la elasticidad de rebote, "rebote de la bola". En la norma ISO 8307 se describe, por ejemplo, un procedimiento para determinar la elasticidad de rebote. En este caso, una bola de acero con una masa establecida se deja caer desde una determinada altura sobre una probeta y luego se mide la altura del rebote en porcentaje de la altura de la que se tiró. Valores típicos para una espuma blanda fría se encuentran en el intervalo de más de 55%. Frente a ello, las espumas calientes o espumas de ésteres de poliuretano, en lo que sigue denominadas también espumas de ésteres, presentan sólo valores de rebote de cómo máximo 30 a 48%.

55 Para la producción de una espuma blanda fría de poliuretano se hace reaccionar una mezcla a base de poliol, isocianato polifuncional, activador de amina, estaño, zinc u otros catalizadores con contenido en metales adecuados, estabilizadores, agentes propulsores, habitualmente agua para la formación de CO₂ y eventualmente una adición de agentes propulsores físicos, eventualmente con adición de otros aditivos tales como agentes ignifugantes, pastas colorantes, materiales de carga, reticulantes o demás coadyuvantes de elaboración habituales.

La diferencia determinante con respecto a la espuma caliente estriba en la producción de la espuma blanda fría en que, por una parte, se emplean polioles muy reactivos y, opcionalmente, también reticulantes de bajo peso molecular, pudiendo ser asumida la función del reticulante también por isocianatos de mayor funcionalidad. Con ello, ya en la fase de expansión (formación de CO₂ a partir de -NCO y H₂O) de la espuma se produce la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo. Esta rápida reacción del poliuretano conduce, a través del aumento de la viscosidad, a una estabilidad propia relativamente elevada de la espuma durante el proceso de propulsión.

En el caso de espumas blandas frías de poliuretano se trata, por consiguiente, de espumas de gran elasticidad en las que la estabilización de la zona de borde juega un gran papel. En virtud de la elevada estabilidad propia, las celdillas no están a menudo lo suficientemente abiertas al término del proceso de espumación y todavía deben ser comprimidas mecánicamente. En este caso, la fuerza de compresión necesaria indica una medida de la naturaleza abierta de las celdillas. Son deseables espumas con una elevada naturaleza abierta de las celdillas que únicamente requieran escasas fuerzas de compresión. Durante la espumación en el molde se producen espumas blandas frías de poliuretano en contraposición a espumas blandas calientes de poliuretano a una temperatura de, por ejemplo, ≤ 90°C.

En el caso de las espumas blandas se diferencia, entre espumas blandas frías de poliuretano y espumas blandas calientes de poliuretano, y también espumas de ésteres de poliuretano.

En el caso de las espumas de ésteres de poliuretano se trata de espumas con una estructura de la celdilla muy regular. Una estructura irregular (la denominada estructura de esponja) se puede obtener mediante una alteración preestablecida de la espuma. Las espumas de ésteres de poliuretano se pueden obtener mediante la reacción de diisocianatos con poliésteres con contenido en grupos hidroxilo, formados, por ejemplo, mediante reacción de ácidos dicarboxílicos y polihidroxialcoholes. Sustancias que se adecuan para una alteración preestablecida de la espuma son, por ejemplo, compuestos de polidimetilsiloxano con un peso molecular de ≥ 40.000. Compuestos de polisiloxano de este tipo, utilizables para la alteración de la espuma, presentan a menudo una viscosidad de al menos 4.000 mPas o superior.

Los compuestos de polisiloxano insolubles en agua, utilizables de acuerdo con la invención, no son adecuados ni para la producción de espumas calientes de poliuretano ni para la producción de espumas de ésteres de poliuretano. Tanto en espumas calientes de poliuretano como también en espumas de ésteres, los compuestos de polisiloxano insolubles en agua y utilizables de acuerdo con la invención conducirían a alteraciones muy intensas en la espuma o incluso al colapso completo de la espuma.

En el sentido de esta invención, bajo la expresión "compuestos de polisiloxano insolubles en agua" se entienden compuestos de polisiloxano que se pueden incorporar homogéneamente con agitación hasta una cantidad máxima de 5 g en 100 ml de agua bidestilada a 23°C en un vaso de precipitados de 250 ml por medio de una varillita agitadora revestida con teflon (3 cm de longitud) con un número de revoluciones del agitador de 200 rpm a lo largo de un espacio de tiempo de 1 hora, sin que se forme una separación de fases después de dejar reposar la mezcla a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 100 días.

En el sentido de esta invención, bajo la expresión "compuestos de polisiloxano solubles en agua" se entienden compuestos de polisiloxano que se pueden incorporar homogéneamente con agitación hasta una cantidad de > 5 g en 100 ml de agua bidestilada a 23°C en un vaso de precipitados de 250 ml por medio de una varillita agitadora revestida con teflon (3 cm de longitud) con un número de revoluciones del agitador de 200 rpm a lo largo de un espacio de tiempo de 1 hora, sin que se forme una separación de fases después de dejar reposar la mezcla a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 100 días.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede contener como máximo 10% en peso de disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede elegirse del grupo que comprende anticongelantes, preferiblemente alcoholes de cadena corta y/o glicoles, preferiblemente etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol.

Particularmente preferidas son formulaciones de estabilizador de espuma blanda fría que no presentan disolvente orgánico alguno.

La formulación de estabilizador de espuma blanda fría y/o disolución de activador de espuma blanda fría que contiene, conforme a la invención, polisiloxanos insolubles en agua en calidad de estabilizadores, presenta ventajosas propiedades para el control del tamaño de las celdillas y de la distribución del tamaño de las celdillas, así como una regulación de las zonas de borde.

Durante la espumación en bloque de espumas blandas frías de poliuretano, junto a la estabilización de la espuma y la regulación de la distribución del tamaño de celdillas, el auténtico problema es la necesaria apertura de las celdillas en el instante correcto y en la medida correcta. Si la apertura de las celdillas tiene lugar demasiado pronto o demasiado tarde, la espuma puede colapsarse o contraerse. Si una espuma no tiene un número suficiente de celdillas abiertas, la compresión mecánica puede suponer problemas.

En la producción de un cuerpo moldeado de espuma blanda fría de poliuretano se manifiestan requisitos adicionales, dado que la mezcla de reacción en expansión, con el fin de llenar todo el volumen del molde, debe superar recorridos de flujo relativamente amplios. En este caso, puede producirse en las paredes del molde o en piezas embutidas incorporadas fácilmente una destrucción de todas las uniones de las celdillas, de modo que por debajo de la piel de la espuma resultan cavidades. Otra zona crítica se encuentra en la zona de los orificios de ventilación. Si el gas propulsor en exceso fluye con una velocidad demasiado elevada junto a las uniones de las celdillas, esto conduce a zonas parcialmente colapsables.

De manera ventajosa, la formulación de estabilizador de espuma blanda fría y/o la disolución de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención presenta las siguientes ventajas:

- una suficiente estabilización de la espuma,
- estabilización con respecto a las influencias de fuerzas de cizalla,
- estabilización de la zona de borde y de la piel,
- control del tamaño de las celdillas y de la distribución del tamaño de las celdillas, así como la prevención de una naturaleza cerrada de las celdillas incrementada.

De acuerdo con la invención se prefieren polisiloxanos insolubles en agua que presentan un peso molecular de 300 a 25 4.000 g/mol, preferiblemente de 350 a 3.500 g/mol y, preferiblemente, de 400 a 3.000 g/mol.

Además, se ha demostrado que puede obtenerse la configuración de una estructura regular de los poros, una buena estabilidad de las zonas de borde y escasas fuerzas de compresión para espumas blandas frías de poliuretano cuando la masa molar de las unidades de poliéter no aumenta demasiado.

Además, con la masa molar creciente las unidades de poliéter aumenta la solubilidad en agua de los compuestos de polisiloxano, lo cual puede conducir a un empeoramiento de las propiedades del producto antes mencionadas. Por lo tanto, se prefiere que las unidades de poliéter del compuesto de polisiloxano insoluble en agua de acuerdo con la invención presenten una masa molar de 44 a 1.000 g/mol, preferiblemente 58 a 750 g/mol y, preferiblemente, 88 a 35 500 g/mol.

Además, la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede presentar eventualmente también siloxanos solubles en agua. Siloxanos solubles en agua pueden, pero no tienen por qué estar contenidos en la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención con el fin de 40 obtener los efectos deseados durante la espumación de la espuma blanda fría.

Compuestos de polisiloxano insolubles en agua utilizados conjuntamente de manera preferida de acuerdo con la invención presentan, en función de la molécula de polisiloxano, como máximo 70 átomos de Si, preferiblemente como máximo 50, de manera particularmente preferida 5 a 25, siendo los más preferidos polidimetilsiloxanos con 5 a 45 25 átomos de Si en la molécula.

Los polidimetilsiloxanos adecuados de acuerdo con la invención presentan una escasa viscosidad. Se ha comprobado que polidimetilsiloxanos con una viscosidad de > 200 mPas alteran de manera desventajosa la configuración de una estructura de las celdillas lo más regular posible. En particular, viscosidades de > 500 mPas o 50 superiores conducen a una estructura de las celdillas a modo de esponja irregular e indeseada, o incluso al colapso de la espuma. Conforme a la presente invención se prefieren, por lo tanto, polidimetilsiloxanos de la fórmula general (III), en los que todos los radicales R, R¹ son radicales metilo y m es 0, que tienen una viscosidad de ≥ 0 a ≤ 100 mPas, preferiblemente $\geq 0,5$ a ≤ 80 mPas, preferiblemente ≥ 1 a ≤ 70 mPas y, de manera particularmente preferida, $\geq 1,5$ mPas a ≤ 50 mPas.

La viscosidad, cuando no se indique en la descripción de la presente invención de otro modo, se midió según la norma DIN 53015 a 20°C con un viscosímetro de caída de la bola según Höppler.

El procedimiento se basa en la medición del intervalo de tiempo que requiere una bola para recorrer un tramo caracterizado por marcas anulares en un tubo cilíndrico inclinado en 10° y lleno de un líquido a medir con un diámetro interno de 15,94 mm bajo la acción de la fuerza de la gravedad. En este caso, en función del intervalo de

viscosidad a medir se emplean bolas con una densidad establecida y un diámetro establecido.

Una forma de realización preferida de la presente invención comprende una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría que contiene:

- 5 a) $\geq 0,1$ a $\leq 80\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,2$ a $\leq 60\%$ en peso y, preferiblemente, $0,3$ a $\leq 50\%$ en peso de polisiloxano insoluble en agua, siendo particularmente preferido un polisiloxano insoluble en agua de $0,5$ a $\leq 40\%$ en peso,
 - b) ≥ 5 a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente ≥ 10 a $\leq 95\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 30 a $\leq 90\%$ en peso de agua y,
 - 10 c) $\geq 0,1$ a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,2$ a $\leq 90\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 0,3$ a $\leq 40\%$ en peso de tensioactivo,
 - d) ≥ 0 a 10% en peso y, preferiblemente, $0,1$ a 5% en peso de aditivos,
 - e) ≥ 0 a $\leq 80\%$ en peso, preferiblemente ≥ 0 a $\leq 60\%$ en peso y, preferiblemente, 0 a $\leq 50\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua,
- 15 estando elegida la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, referido al peso total de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría ascienda como máximo a 100% en peso.

Otra forma de realización preferida de la presente invención comprende una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría que contiene:

- 20 a) $\geq 0,5$ a $\leq 35\%$ en peso, preferiblemente ≥ 1 a $\leq 30\%$ en peso y, preferiblemente, 3 a $\leq 25\%$ en peso de polisiloxano insoluble en agua,
 - b) ≥ 5 a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente ≥ 20 a $\leq 95\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 40 a $\leq 90\%$ en peso de agua y,
 - 25 c) $\geq 0,2$ a $\leq 20\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,3$ a $\leq 15\%$ en peso y, preferiblemente, $0,5$ a $\leq 10\%$ en peso de tensioactivo,
 - d) ≥ 0 a 10% en peso y, preferiblemente, $0,1$ a 5% en peso de aditivos,
 - e) ≥ 0 a $\leq 30\%$ en peso, preferiblemente ≥ 0 a $\leq 25\%$ en peso y, preferiblemente, 0 a $\leq 20\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua,
- 30 estando elegida la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, referido al peso total de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría ascienda como máximo a 100% en peso.

35 Las formulaciones de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención contienen tensioactivos que, en lo que sigue, se denominan también "emulsionantes".

Tensioactivos que se emplean en la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría pueden elegirse del grupo que comprende tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos anfóteros, siendo el tensioactivo de manera particularmente preferida un tensioactivo no iónico soluble en agua (niotensioactivo).

40 En el caso de las formulaciones de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención se ha demostrado que en las formulaciones de estabilizador de espuma blanda fría, que en calidad de emulsionantes contienen tensioactivos iónicos y, en particular, tensioactivos aniónicos, se pueden observar sedimentaciones de la formulación. Se ha encontrado ahora que se puede evitar una sedimentación de la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención si se añaden a la formulación de estabilizador de espuma blanda fría en calidad de emulsionantes exclusivamente o al menos de manera predominante niotensioactivos. En particular, se puede impedir una sedimentación de la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención mediante la adición de una mezcla de tensioactivos con $\geq 90\%$ en peso de niotensioactivo y/o $\leq 10\%$ en peso de tensioactivo aniónico.

45 50 De acuerdo con la invención se prefiere, por lo tanto, de manera particular utilizar formulaciones de estabilizador de espuma blanda fría que, en calidad de emulsionantes, contengan al menos 90% en peso de niotensioactivos y como máximo 10% en peso de tensioactivos iónicos tales como tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y/o betaínas.

55 En calidad de tensioactivos pueden utilizarse, de acuerdo con la invención, también emulsionantes polímeros tales como poliacrilatos de polialquilpolioxialquilo, polivinilpirrolidonas o poli(acetatos de vinilo).

60 Una perspectiva de los tensioactivos utilizables se encuentra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición revisada por completo, volumen A9, página 297 ff; volumen A25, página 747 ff; Stache, Tensid-

Taschenbuch, 2^a edición reeditada y ampliada, 1981, la cual se incorpora con ello como referencia y se considera como parte de la divulgación de la presente invención.

- 5 Tensioactivos aniónicos adecuados, que pueden utilizarse conjuntamente como emulsionantes para la formulación de estabilizador de espuma blanda fría, se eligen, p. ej., del grupo que comprende alquilsulfatos, sulfatos de alcoholes grasos, alquilsulfatos secundarios, sulfonatos de parafina, alquilétersulfatos, alquipoliglicolétersulfatos, étersulfatos de alcoholes grasos, alquilbencenosulfonatos, étersulfatos de alquilfenol, alquilfosfatos, mono-, di-, tri-ésteres de ácido fosfórico, alquiléterfosfatos, ésteres de alcoholes grasos y ácido fosfórico etoxilados, ésteres de ácido fosfónico, diésteres de ácido sulfosuccínico, monoésteres de ácido sulfosuccínico, monoésteres de ácido sulfosuccínico etoxilados, sulfosuccinamidas, sulfonatos de α -olefina, alquilcarboxilatos, alquilétercarboxilatos, poliglicolcarboxilatos de alquilo, isetionato de ácidos grasos, metiltaururo de ácidos grasos, sarcosida de ácidos grasos, arilsulfonatos, naftalinsulfonatos, glicerilétersulfonatos de alquilo, poliacrilatos y/o ésteres de ácido -sulfo graso.
- 10 15 Tensioactivos catiónicos adecuados que pueden utilizarse conjuntamente como emulsionantes para la formulación de estabilizador de espuma blanda fría comprenden, p. ej., sales de amonio o sales de alcanolamonio alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, primarias, secundarias y terciarias, compuestos de amonio cuaternarios, sales de piridinio, sales de oxazolio, sales de tiazolio, sales de aminóxidos, sales de sulfonio, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio. Se prefiere el tensioactivo de amonio cuaternario, un tensioactivo de mono-N-alquil- o 20 alquenil C₆-C₁₆, preferiblemente C₆-C₁₀-amonio, en donde las posiciones N remanentes están sustituidas con grupos metilo, hidroxi-etilo o hidroxi-propilo o grupos poliéter (sobre la base de óxido de etileno y/u óxido de propileno). El tensioactivo catiónico puede elegirse de manera particularmente preferida del grupo que comprende éster-quats, preferiblemente metosulfato de di-(amidoetil de ácido graso de sebo)metilpolietoxiamonio, diamidoamino-quats, alquioxaliquilo-quats, preferiblemente metosulfato de cocopenta-etoximetilamonio y/o trialquil-quats, preferiblemente 25 cloruro de cetiltrimetilamonio.

Tensioactivos anfóteros utilizables adecuados comprenden los aminóxidos, ácidos aminocarboxílicos, carboxilatos de imidazolina y betaínas.

- 30 35 Aminóxidos adecuados comprenden aquellos compuestos con la fórmula R³(OR⁴)_xN0(R⁵)₂, en donde R³ se elige de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo o mezclas de los mismos con 8 a 26 átomos de carbono; R⁴ es un grupo alquíleno o hidroxialquíleno con 2 a 3 átomos de carbono o mezclas del mismo; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3 y cada uno de R⁵ es un grupo alquilo o hidroxialquilo con 1 a 3, o un grupo polí(óxido de etileno) con 1 a 3 grupos óxido de etileno. Se prefieren alquil C₁₀-C₁₈-dimetilaminóxido y acil C₁₀-C₁₈-amidoalquildimetilaminóxido.

- 40 Otros tensioactivos anfóteros adecuados pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas heterocíclicas secundarias y terciarias o derivados de compuestos de amonio cuaternarios, fosfonio cuaternarios o sulfonio terciarios. Betaína y tensioactivos de sultaínas son tensioactivos anfóteros preferidos.

- 45 Betaínas adecuadas son aquellos compuestos con la fórmula R(R')₂N⁺R²COO-, en donde R es un grupo hidrocarbilo C₆-C₁₈, cada uno de R' es, por norma general, alquilo C₁-C₃ y R² es un grupo hidroxicarbilo C₁-C₅. Betaínas preferidas son C₁₂₋₁₈-hexanoato de dimetilamonio y C₁₀-C₁₈-acilamidopropan (o -etan)-dimetil (o-dietil)- betaínas. Tensioactivos de betaína complejos son asimismo adecuados de acuerdo con la invención.

- 50 El tensioactivo anfótero puede elegirse de manera particularmente preferida del grupo que comprende anfoacetatos, anfodiacetatos, glicinatos, anfopropionatos, sultaínas, aminóxidos y/o betaínas.
- 55 60 En calidad de niotensioactivos son esencialmente adecuados todos los tensioactivos no iónicos alcoxilados. Se prefieren los tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados.

- Tensioactivos alcoxilados preferidos pueden elegirse de las clases de los condensados no iónicos de alquilfenoles, alcoholes etoxilados no iónicos, alcoholes grasos etoxilados/propoxilados no iónicos, condensados de etoxilato/propoxilato no iónicos con propilenglicol y los productos de condensación de etoxilato no iónicos con productos de adición de óxido de propileno/etilendiamina.

- 65 Los productos de condensación de alcoholes alifáticos con 1 a 25 moles de óxido de alquíleno, particularmente óxido de etileno y/u óxido de propileno son asimismo utilizables de acuerdo con la invención. La cadena alquilo del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y, generalmente, contiene 1 a 35 átomos de carbono. Son particularmente preferidos los productos de condensación de alcoholes que poseen un grupo alquilo con 6 a 22

átomos de carbono, con 2 a 200 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol.

Amidas de ácidos polihidroxigrasos que son adecuadas, son aquellas con la fórmula estructural R^2CONR^1Z , en donde: R^1 es H, hidrocarbilo C_1-C_4 , 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, etoxi, propoxi o una mezcla de los mismos, preferiblemente alquilo C_1-C_4 , más preferiblemente alquilo C_1 o C_2 , lo más preferido alquilo C_1 (es decir, metilo) y R^2 es un hidrocarbilo C_5-C_{31} , preferiblemente un alquilo o alquenilo C_5-C_{19} de cadena lineal, más preferiblemente un alquilo o alquenilo C_9-C_{17} de cadena lineal, lo más preferido un alquilo o alquenilo $C_{11}-C_{17}$ de cadena lineal, o una mezcla de los mismos, y Z es un polihidroxihidrocarbilo con una cadena de hidrocarbilo lineal, en la que al menos 3 grupos hidroxilo están unidos directamente a la cadena, o es un derivado alcoxilado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) del mismo. Z se deriva preferiblemente en una aminación reductora de un azúcar reductor; más preferiblemente, Z es un glicitilo.

Tensioactivos de amidas de ácidos grasos adecuados comprenden aquellos con la fórmula: $R^6CON(R^7)_2$, en donde R^6 es un grupo alquilo con 7 a 21, preferiblemente 9 a 17 átomos de carbono, y cada uno de R^7 se elige del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_1-C_4 y $-(C_2H_4O)_xH$, en donde x se encuentra en el intervalo de 1 a 3.

Polisacáridos de alquilo adecuados para uso a este respecto se dan a conocer en la patente de EE.UU. 4 565 647, con un grupo hidrófobo que contiene 6 a 30 átomos de carbono y un grupo polisacárido hidrófilo, p. ej. un grupo poliglicósido que contiene 1,3 a 10 unidades sacárido.

Poliglicósidos de alquilo preferidos tienen la fórmula: $R^2O(C_2H_{2n}O)t(glicosil)x$, en donde R^2 se elige del grupo consistente en alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo y mezclas de los mismos, en los que los grupos alquilo contienen 10 a 18 átomos de carbono; n es 2 ó 3; t es 0 a 10 y x es 1,3 a 8. El glicosilo se deriva preferiblemente de glucosa.

El tensioactivo no iónico puede elegirse preferiblemente del grupo que comprende etoxilatos de alcoholes, alcohol graso-poliglicoléter, etoxilatos de ácidos grasos, poliglicolésteres de ácidos grasos, monoalcoxilatos de glicéridos, alcanolamidas, alquilolamidas de ácidos grasos, alcanolamidas etoxiladas, alquilolamido-etoxilatos de ácidos grasos, imidazolinas, copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, etoxilatos de alquilfenol, alquilglucósidos, ésteres de sorbitán etoxilados y/o alcoxilatos de aminas.

Ejemplos de tensioactivos no iónicos particularmente preferidos son productos de reacción por adición de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, tal como se describe en los documentos DE-A-19 940 797 y DE-A-10 029 648, u óxido de butileno a compuestos con hidrógeno ácido tal como alcoholes grasos, alquilfenoles o alcoholes de la oxosíntesis. El valor HLB de los tensioactivos se ha de elegir de manera que se encuentre en el intervalo en el que se favorece la formación de la emulsión de AG/A. Ejemplos son productos de reacción por adición de 2 a 200 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos lineales o ramificados con 1 a 35 átomos de C, a ácidos grasos con 6 a 30 átomos de C y a alquilfenoles con 4 a 35 átomos de C en el grupo alquilo; monoésteres y diésteres de ácidos grasos C_6-C_{30} de productos de reacción por adición de 1 a 200 moles de óxido de etileno u óxido de propileno a glicerol; monoésteres y diésteres de glicerol y mono-, di- y tri-ésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 22 átomos de carbono y sus productos de reacción por adición de óxido de etileno u óxido de propileno, así como los correspondientes compuestos basados en poliglicerol; mono- y oligo-glicósidos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono en el radical alquilo y sus análogos etoxilados o propoxilados; productos de reacción por adición de 2 a 200 moles de óxido de etileno u óxido de propileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido; ésteres de poliol y, en particular, poliglicerol tales como poliricinoleato de poliglicerol, 12-hidroxiestearato de poliglicerol o dímerato de poliglicerol.

Asimismo adecuadas son mezclas de compuestos a base de varias de estas clases de sustancias; ésteres parciales a base de ácidos grasos C_6-C_{22} lineales, ramificados, insaturados o saturados, ácido ricinoleico así como ácido 12-hidroxisteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritrita, dipentaeritrita, azúcar-alcoholes (por ejemplo sorbita), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) así como poliglucósidos (por ejemplo celulosa); alcoholes de cera de lana o bien los correspondientes derivados, ésteres mixtos a base de pentaeritrita, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerol o poliglicerol, así como polialquilenglicoles.

Se pueden utilizar también alcoxilatos de amina tales como etoxilatos de cocoamina, etoxilatos de estearilamina o etoxilatos de behenilamina. Asimismo, también es posible el uso de aceites éster, amidas de ácidos y aceites minerales en calidad de componente no iónico de la formulación tal como isononanoato de isotridecilo, 4-diheptanoato de PEG, neopentanoato de isoestearilo, octanoato de cetilo, palmitato de cetilo, ricinoleato de cetilo, miristato de cetilo, acetato de cetilo, palmitato de octilo, PPG-3-miristiléter, estearato de etilhexilo, isododecanol,

dietanolamida del ácido oleico, dietanolamida de ácido graso de coco, 1-hidroxietil-2-heptadecenil-imidazolina, aceite de parafina, petróleo.

- 5 Utilizables de manera preferida son, en particular, emulsionantes con contenido en siloxano solubles en agua, por ejemplo poliétersiloxanos solubles en agua, copolímeros de polisiloxano-polialquilo-poliéter solubles en agua con masas molares de 400 a 1.000 g/mol, adquiribles en el comercio de Goldschmidt GmbH bajo las marcas Tegopren® 5878, Tegopren® 5840, Tegopren® 5847. Estos siloxanos solubles en agua antes mencionados no tienen o prácticamente no tienen influencia alguna sobre la espumación en el caso de la espuma fría.
- 10 Otros tensioactivos o bien emulsionantes utilizables adecuados de acuerdo con la invención de manera particularmente preferida son emulsionantes basados en óxido de estireno tal como se describe en los documentos DE-A-19 940 797 y DE-A-10 029 648 a los que se hace aquí referencia en todo su contenido.
- 15 En calidad de anticongelantes utilizables de acuerdo con la invención pueden emplearse sales tales como NaCl, CaCl₂, acetato de potasio o formiato de potasio, o también alcoholes de cadena corta o glicoles tales como isopropanol, butildiglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o propilenglicol, así como urea o glicerol.
- 20 En calidad de espesantes pueden emplearse los compuestos conocidos por el estado de la técnica tales como compuestos basados en poliacrilato, preferiblemente carbómeros, carbopoles o éteres de celulosa, preferiblemente de los tipos Tylose® adquiribles de Shinetsu, compuestos basados en poliuretano tales como de los tipos Viscoplus® adquiribles de Goldschmidt GmbH.
- 25 En calidad de biocidas pueden utilizarse productos habituales en el comercio tales como clorofeno, benzisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-s-triazina), cloro-metil-isotiazolinona, metil-isotiazolinona o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano que son conocidos bajo los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.
- 30 La viscosidad de la formulación de estabilizador de espuma blanda fría se encuentra en el intervalo de 20 mPas a 10.000 mPas, medida a 20°C según Höppler.
- 35 La formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la presente invención puede designarse también como emulsión.
- 40 Si la formulación se presenta en forma de emulsión, la distribución en tamaños de las gotitas de aceite presentes aparece de manera que más del 90% en volumen de las gotitas de aceite es menor que 2 µm o bien menor que 1 µm o menor que 0,5 µm. La distribución en tamaños se midió con un aparato medidor del tamaño de partículas de la firma Beckman Coulter modelo "LS 230" según el principio de la difracción láser.
- 45 Para la preparación de la formulación de estabilizador de espuma blanda fría pueden utilizarse los procedimientos conocidos por el experto en la materia para la preparación de emulsiones tales como procedimientos de pastas, homogeneización mediante homogeneizador a alta presión, procedimientos de agitación, etc., tal como se describen también en el documento DE-A-30 24 870, al que se hace referencia aquí en todo su contenido.
- 50 La formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría se distingue por una muy buena estabilidad. Así, la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención es estable al almacenamiento a la temperatura ambiente y, por ejemplo, a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 10 días, preferiblemente de al menos 50 días y, preferiblemente de al menos 100 días no forma separación de fases alguna y/o no se manifiesta macroscópicamente heterogeneidad alguna de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.
- 55 Una ventaja particular de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención estriba en que ésta se puede incorporar en una disolución de activador, obteniéndose una disolución de activador estable al almacenamiento y homogénea. Con estabilizadores conocidos a base de siloxanos insolubles en agua tales como Tegostab® B 4113 LF, adquiribles de la razón social Goldschmidt, no se pueden preparar, sin embargo, disoluciones homogéneas de activador.
- 60 A menudo, todos los componentes, a excepción de los polioles e isocianatos, son mezclados antes de la espumación para formar la disolución de activador. Ésta contiene entonces, entre otros, los estabilizadores (siloxanos), los catalizadores tales como aminas, catalizadores de metales y el agente propulsor, por ejemplo agua, así como, eventualmente, otros aditivos tales como ignifugante, colorante, biocidas, etc., en función de la receta de la espuma.

el bis(2-dimetilaminoetil)éter (BDE) predominantemente propulsor, es decir, que cataliza la reacción entre el isocianato y agua. Muchas recetas se basan en una catálisis de combinación de estos dos compuestos. Sin embargo, también se pueden utilizar de acuerdo con la invención otras aminas. La cantidad de partida de los activadores de amina o bien catalizadores puede suponer preferiblemente entre 0,05 y 0,5 partes, referida a 100,0 partes de poliol.

Sorprendentemente, se encontró ahora que se puede preparar fácilmente una disolución homogénea de activador sin una complejidad adicional si se mezcla la formulación de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención con una composición que contiene:

- catalizadores, preferiblemente aminas, catalizadores de metales,
- agentes propulsores, preferiblemente acetona, cloruro de metileno,
- agua adicional,
- eventualmente ignifugante, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, abridores de celdillas, reticulantes, otras sustancias estabilizadoras de la espuma y aditivos habituales.

La disolución homogénea de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención se distingue por una buena estabilidad al almacenamiento. Una disolución homogénea de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención puede almacenarse a la temperatura ambiente a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 10 días, preferiblemente 50, de manera particularmente preferida 100 días y ser estable, es decir, no se manifiesta separación de fases alguna y/o no se manifiesta macroscópicamente heterogeneidad alguna de la disolución de activador de espuma blanda fría.

Sin estar limitados a una teoría determinada, la buena estabilidad de la disolución de activador de espuma blanda fría se alcanza por el contenido de los tensioactivos. En particular, el empleo de notensioactivos, preferiblemente al menos 90% en peso, referido al peso total de los tensioactivos, conduce a la formación de una disolución homogénea de activador de espuma blanda fría, sin que en la superficie de la disolución de activador de espuma blanda fría aparezca sedimentación alguna.

Una disolución homogénea de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención preferida, que es adecuada para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad, contiene una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención y aditivos elegidos del grupo que comprende:

- catalizadores, preferiblemente aminas, catalizadores de metales,
- agentes propulsores, preferiblemente acetona, cloruro de metileno,
- agua adicional,
- así, como eventualmente aditivos elegidos del grupo que comprende agentes ignifugantes, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, abridores de celdillas, reticulantes, otras sustancias estabilizadoras de la espuma y coadyuvantes de elaboración habituales.

Una forma de realización preferida de la invención concierne a una disolución homogénea de activador de espuma blanda fría para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad, que contiene:

- ≥ 2 a $\leq 25\%$ en peso, preferiblemente ≥ 3 a $\leq 20\%$ en peso y, preferiblemente, 5 a $\leq 15\%$ en peso de una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría,
- ≥ 1 a $\leq 20\%$ en peso, preferiblemente ≥ 2 a $\leq 15\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 5 a $\leq 10\%$ en peso de catalizador,
- ≥ 1 a $\leq 90\%$ en peso, preferiblemente ≥ 10 a $\leq 80\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 30 a $\leq 70\%$ en peso de agente propulsor,
- ≥ 1 a $\leq 90\%$ en peso, preferiblemente ≥ 10 a $\leq 80\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 30 a $\leq 70\%$ en peso de agua adicional,
- ≥ 0 a $\leq 70\%$ en peso, preferiblemente ≥ 2 a $\leq 60\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 5 a $\leq 50\%$ en peso de aditivos,

eligiéndose la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, ascienda a 100% en peso referida a la formulación acuosa de activador de espuma blanda fría.

Preferiblemente, la disolución homogénea de activador de espuma blanda fría contiene $\geq 0,01$ a $\leq 10\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,05$ a $\leq 5\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 0,1$ a $\leq 1\%$ en peso de polisiloxano utilizable de acuerdo con la invención, referido al peso total de la disolución homogénea de activador de espuma blanda fría.

En calidad de catalizadores pueden utilizarse los catalizadores conocidos en el estado de la técnica para

disoluciones de activador. Como catalizadores adecuados se pueden utilizar catalizadores de metales habituales tales como compuestos de estaño y zinc. A los catalizadores adecuados pertenecen además aminas.

5 La reacción de poliuretano es catalizada, generalmente, mediante la adición de activadores de estaño. Se utilizan dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), octoato de estaño(II), ricinoleato de estaño o también compuestos adecuados de zinc. Las cantidades de partida oscilan habitualmente entre 0,01 y 0,5 partes, referidas a 100,0 partes de poliol, pero también pueden desviarse de éstas.

10 En el caso de los agentes propulsores se diferencia entre agentes propulsores químicos y físicos. A los agentes propulsores químicos pertenece agua, cuya reacción con los grupos isocianato conduce a la formación de CO₂. La densidad bruta de la espuma se puede controlar mediante la cantidad de agua añadida, encontrándose las cantidades de partida preferidas de agua entre 1,5 y 5,0 partes, referidas a 100,0 partes de poliol. Además de ello, de forma alternativa y/o también adicionalmente pueden emplearse agentes propulsores físicos tales como dióxido de carbono, acetona, hidrocarburos tales como n-, iso- o ciclo-pentano, ciclohexano, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, tetrafluoroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano, pentafluorobutano, hexafluorobutano y/o dicloromonofluoroetano. La cantidad del agente propulsor físico se encuentra en este caso preferiblemente en el intervalo entre 1 y 15 partes en peso, en particular entre 1 y 10 partes en peso, la cantidad de agua se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 0,5 y 10 partes en peso, en particular entre 1 y 5 partes en peso. El dióxido de carbono es el preferido de los agentes propulsores físicos, el cual se utiliza preferiblemente en combinación con agua como agente propulsor químico.

15 Se puede preferir, de acuerdo con la invención, que la disolución de activador de espuma blanda fría, aparte de los compuestos de polisiloxano insolubles en agua de acuerdo con la invención, no presente otros siloxanos insolubles en agua y/o solubles en agua que estabilicen la espuma.

20 25 Puede ser particularmente preferido que la disolución de activador de espuma blanda fría no presente, aparte de los compuestos de polisiloxano insolubles en agua de acuerdo con la invención, otras moléculas con contenido en átomos de Si.

30 35 La disolución de activador de espuma blanda fría puede contener, adicionalmente, todos los aditivos conocidos en el estado de la técnica para disoluciones de activador. Los aditivos pueden elegirse del grupo que comprende agentes ignifugantes, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, abridores de celdillas, reticulantes y similares.

40 45 Las formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría y/o disoluciones de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención se utilizan para la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad. Las formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría y/o disoluciones de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención son adecuadas para la producción de espuma en bloques fría de poliuretano como también para la producción de espuma en molde fría de poliuretano.

50 55 Las formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría y/o disoluciones de activador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención son inadecuadas para la producción de espumas de ésteres de poliuretano y otras espumas de poliuretano tales como espumas blandas calientes de poliuretano.

60 Para la producción de una espuma blanda fría de poliuretano se hace reaccionar una mezcla a base de poliol, isocianato polifuncional, activador de aminas, catalizadores con contenido en estaño o zinc u otros metales, estabilizador, agente propulsor, preferiblemente agua para la formación de CO₂ y, en caso necesario, adición de agentes propulsores físicos, eventualmente bajo la adición de agentes ignifugantes, estabilizadores UV, pastas de color, biocidas, materiales de carga, reticulantes o demás coadyuvantes de elaboración habituales.

Como polioles se emplean polioles muy reactivos. En este caso se trata preferiblemente de polioles trifuncionales, los cuales, junto a un elevado peso molecular de habitualmente entre aproximadamente 4.800 y 6.500 g/mol, presentan al menos un 70 a 95% de grupos hidroxilo primarios, de modo que su índice de OH se encuentra entre 36 y 26 mg de KOH/g. Estos polioles están constituidos en hasta un 90% por óxido de propileno, pero contienen casi exclusivamente grupos extremos OH primarios que resultan de la reacción por adición de óxido de etileno. Los grupos OH primarios son mucho más reactivos frente a los grupos isocianato que los grupos OH secundarios de los polioles empleados para la producción de espuma blanda caliente de poliuretano, cuyos índices de OH en el caso de pesos moleculares entre 3.000 y 4.500 g/mol, se encuentran habitualmente entre 56 y 42 mg de KOH/g.

De manera particularmente preferida, las espumas frías de poliuretano se pueden producir mediante reacción de una mezcla a base de polioles muy reactivos, los cuales presentan habitualmente un peso molecular medio entre aproximadamente 4.800 y 6.500 g/mol, y al menos un 70% de grupos hidroxilo primarios y contienen, junto a la formulación de estabilizador de espuma blanda fría, catalizadores tales como activadores de amina y agentes

propulsores, eventualmente materiales de carga y/o isocianatos polifuncionales.

Los compuestos de polisiloxano insolubles en agua utilizables de acuerdo con la invención pueden emplearse en proporciones de 0,005 a 5,0 y, preferiblemente, en proporciones de 0,01 a 2 en compuestos de polisiloxano insolubles en agua por cada cien partes de poliol.

5 Polioles muy reactivos se obtienen, por ejemplo, mediante poliadición de óxido de propileno u óxido de etileno a compuestos de mayor funcionalidad tales como glicerol, pentaeritrita o trimetilolpropano.

10 Otra clase de polioles muy reactivos la representan los denominados polioles de cuerpos de relleno (polioles polímeros). Éstos se distinguen porque contienen materiales de carga orgánicos sólidos con hasta un contenido en sólidos de 40% o más en distribución dispersa. Entre otros, se utilizan:

15 Polioles SAN: éstos son polioles muy reactivos que contienen un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN) dispersado.

Polioles PHD: éstos son polioles muy reactivos que contienen poliurea, asimismo en forma dispersada.

20 Polioles PIPA: éstos son polioles muy reactivos que contienen un poliuretano, por ejemplo formado mediante reacción in situ de un isocianato con una alanolamina en un poliol convencional, en forma dispersada.

25 La proporción en cuerpos sólidos la cual se encuentra, en función de la aplicación, preferiblemente entre 5 y 40% en peso, referido al poliol, es la responsable de una apertura mejorada de las celdillas, de modo que el poliol puede ser espumado de forma controlada, en particular con TDI, y no se manifiesta contracción alguna de las espumas. Con ello, el cuerpo sólido actúa como coadyuvante esencial del proceso. Otra función estriba en controlar la dureza a través de la proporción de sólidos, ya que proporciones en cuerpos sólidos elevadas determinan una mayor dureza de la espuma.

30 Las formulaciones con polioles con contenido en sólidos tienen claramente una estabilidad propia menor y, por lo tanto, requieren junto a la estabilización química por parte de la reacción de reticulación, más bien asimismo adicionalmente una estabilización física.

35 En función del contenido en sólidos de los polioles, éstos se emplean solos o en mezclas con los polioles no cargados arriba mencionados.

40 En calidad de isocianatos pueden utilizarse compuestos de isocianato orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato. En general, entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y, preferiblemente, aromáticos multivalentes. De manera particularmente preferida se emplean isocianatos en un intervalo de 60 a 140% en moles con relación a la suma de los componentes consumidores de isocianato.

45 Se utilizan tanto TDI (mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato) como también MDI (4,4'-difenilmetanodiisocianato). El denominado "MDI bruto" o "MDI polímero" contiene, junto al isómero 4,4', también los isómeros 2,4' y 2,2', así como productos de un núcleo más elevado. Como "MDI puro" se designan productos de doble núcleo, predominantemente a base de mezclas de isómeros 2,4' y 4,4' o bien sus prepolímeros. Otros isocianatos adecuados se recogen en la memoria de patente EP-B-1 095 968 a la que se hace aquí referencia en todo su contenido.

50 Para espumas de bloque y espumas de molde se emplean a menudo diferentes isocianatos. Así, en calidad de isocianato polifuncional en sistemas de espuma de bloque fría se emplea, por norma general, TDI puro (distintas mezclas de isómeros 2,4 y 2,6) en combinación con polioles con contenido en sólidos. Además de ello, también pasan a emplearse tipos de TDI modificados, en combinación con polioles no cargados muy reactivos.

55 Como activadores o catalizadores de amina son adecuadas todas las sustancias conocidas por el experto en la materia. Preferiblemente, se emplean aminas terciarias tal como la trietilendiamina (TEDA) predominantemente reticulante, es decir, que cataliza la reacción entre isocianato y poliol, o el bis(2-dimetilaminoethyl)eter (BDE) predominantemente propulsor, es decir, que cataliza la reacción entre isocianato y agua. Muchas recetas se basan en una catálisis de combinación de estos dos compuestos. Sin embargo, también son posibles otras aminas (otras aminas adecuadas se mencionan en la memoria de patente EP-B-1 095 968). La cantidad de partida se encuentra habitualmente entre 0,05 y 0,5 partes, referida a 100,0 partes de poliol. Asimismo, pueden utilizarse todos los catalizadores con contenido en metales conocidos por el experto en la materia. Éstos son, por ejemplo, compuestos orgánicos de metales o sales de metales de los siguientes metales: estaño, zinc, wolframio, hierro, bismuto, titanio.

En una forma de realización particular, se utilizan catalizadores del grupo de los carboxilatos de zinc o estaño.

Como reticulantes se designan compuestos de bajo peso molecular, polifuncionales y reactivos frente a isocianatos. Son adecuadas sustancias terminadas en hidroxilo o amina tales como glicerol, trietanolamina (TEOA), dietanolamina (DEOA) y trimetilolpropano. La concentración de partida se encuentra habitualmente entre 0,5 y 2,0 partes, referidas a 100,0 partes de poliol en función de la formulación, pero también puede desviarse de éstas. En el caso de utilizar MDI bruto en la espumación en molde, ésta asume asimismo una función reticulante. El contenido en reticulantes de bajo peso molecular puede reducirse, por lo tanto, de manera correspondiente con una cantidad creciente de MDI bruto.

- 10 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse tanto en la espumación en bloques como también en la espumación en molde. Pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia para la producción de espumas de PU. Así, por ejemplo, el proceso de espumación puede tener lugar tanto en dirección horizontal como también en dirección vertical. Asimismo, las formulaciones acuosas de estabilizador de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la tecnología de CO₂. Es posible el uso en máquinas de baja presión y de alta presión, en donde las formulaciones de acuerdo con la invención pueden dosificarse tanto directamente en la cámara de mezcladura como también añadirse por mezcladura, ya antes de la cámara de mezcladura, a uno de los componentes que acceden posteriormente a la cámara de mezcladura. La adición por mezcladura puede tener lugar también en el tanque de materia prima.
- 15
- 20 Otro objeto de la presente invención se refiere a un producto que contiene una espuma blanda fría de poliuretano de gran elasticidad que ha sido producida utilizando la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría y/o la disolución de activador de espuma blanda fría.

- 25 El objeto de la presente invención se explica adicionalmente con ayuda de los siguientes Ejemplos.

Ejemplos:

30 Preparación de formulaciones acuosas de estabilizador de espuma blanda fría de acuerdo con la invención

Ejemplo 1

Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

- 35 70 g de un polidimetilsiloxano, tal como se describe en el documento DE-A-25 33 074 Ejemplo 4 como mezcla 1, se elaboraron con 5 g de un etoxilato de aceite de ricino con 160 mol de óxido de etileno, 5 g de un alcohol de isotridecilo con 12 mol de óxido de etileno y 120 g de agua, según el procedimiento descrito en el documento DE-A-30 24 870 en el Ejemplo 3, para formar una emulsión.

40 Ejemplo 2

Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

- 45 70 g del polidimetilsiloxano conforme al Ejemplo 1 con 2 g de Synperonic® PE L 92 (copolímero de bloques de óxido de etileno – óxido de propileno), 8 g de Synperonic® PE F 108 (copolímero de bloques de óxido de etileno – óxido de propileno), ambos adquiribles de la razón social Uniqema, y 120 g de agua, se elaboraron análogamente al Ejemplo 1 para formar una emulsión estable.

50 Ejemplo 3

Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

- 55 70 g del polidimetilsiloxano conforme al Ejemplo 1 con 6 g de PE 4322-RM, adquirible de la razón social Goldschmidt GmbH, 4 g del polí(óxido de alquileno) descrito en el documento DE-A-1 994 07 97 bajo la denominación A5, y 120 g de agua, que contenían 0,24 g de Tego® Carbomer 141 (adquirible de la razón social Goldschmidt) se elaboraron análogamente al Ejemplo 1 para formar una emulsión estable y, a continuación, se añadieron además 0,4 g de Acticide® MBS, adquirible de la razón social Thor.

60 Ejemplo 4

Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

200 g del polidimetilsiloxano conforme al Ejemplo 1 se elaboraron con 10 g de un etoxilato de aceite de ricino con 160 mol de óxido de etileno, 10 g de un alcohol isotridecílico con 12 mol de óxido de etileno y 180 g de agua, que contenían 0,36 g de Tego® Carbomer 141 (adquirible de la razón social Goldschmidt) se elaboraron análogamente al Ejemplo 1 para formar una emulsión estable y, a continuación, se añadieron además 0,8 g de Acticide® MBS, adquirible de la razón social Thor.

Ejemplo 5

10 Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

200 g del polidimetilsiloxano conforme al Ejemplo 1 se elaboraron con 10 g de un etoxilato de aceite de ricino con 160 mol de óxido de etileno, 10 g de un alcohol isotridecílico con 12 mol de óxido de etileno, 40 g de dipropilenglicol y 140 g de agua, que contenían 0,28 g de Tego® Carbomer 141 (adquirible de la razón social Goldschmidt) para formar una emulsión estable análogamente al Ejemplo 1 y, a continuación, se añadieron además 0,8 g de Acticide® MBS, adquirible de la razón social Thor.

Ejemplo 6

20 Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

A 10 g de la emulsión del Ejemplo 3 se añadieron lentamente, con agitación, 490 g de agua, que contenía 0,98 g de Tego® Carbomer 141 (adquirible de la razón social Goldschmidt), de modo que se obtenía una emulsión estable.

25 Ejemplo 7

Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

30 A 10 g de la emulsión del Ejemplo 4 se añadieron lentamente, con agitación, 440 g de agua, que contenía 0,88 g de Tego® Carbomer 141 (adquirible de la razón social Goldschmidt) y 50 g de dipropilenglicol, de modo que se obtenía una emulsión estable.

Ejemplo 8

35 Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría:

40 70 g del cloropropil-siloxano que se describe en el documento DE-C-36 26 297 en los Ejemplos como polisiloxano III, se elaboraron con 5 g de un etoxilato de aceite de ricino con 160 mol de óxido de etileno, 5 g de un alcohol isotridecílico con 12 mol de óxido de etileno y 120 g de agua tal como se describe en el Ejemplo 1, para formar una emulsión y, a continuación, se añadieron además 0,4 g de Acticide® MBS (adquirible de la razón social Thor).

Ejemplo 9

45 Preparación de una disolución de activador de espuma blanda fría:

50 Se mezclaron agitando 30 g de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría del Ejemplo 2 con 382 g de agua y una mezcla de aminas consistente en 150 g de dietanolamina, 50 g de TEGOAMIN® 33 (disolución al 33% de trietilendiamina en dipropilenglicol) y 7 g de TEGOAMIN® BDE (disolución al 70% de bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol), ambas adquiribles de la razón social Goldschmidt. Se obtuvo una emulsión turbia. Esta se almacenó en un embudo de separación durante 10 días. No se observaron heterogeneidades ni separaciones de fases.

Ejemplo Comparativo 1:

55 Se mezclaron 30 g de polidimetilsiloxano del Ejemplo 1 con 270 g de ftalato de dioctilo, resultando una disolución homogénea. 30 g de esta formulación se mezclaron agitando con 382 g de agua con la mezcla de aminas descrita en el Ejemplo 9. En este caso se formaron dos fases. No era posible preparar una disolución homogénea de activador.

60 Producción de espumas blandas frías de poliuretano:

Formulación A: 100 partes de poliol con un índice OH de 35 mg de KOH/g y una masa molar de 5.000 g/mol, 2,25 partes de agua, 0,5 partes de dietanolamina, 0,4 partes de TEGOAMIN® 33, 0,1 partes de TEGOAMIN® BDE, 0,15 partes de KOSMOS 29 y 3 partes de Ortegol 204 de Goldschmidt en calidad de reticulantes y 40 partes de isocianato (T80 = mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato en la relación 80:20).

5 Formulación B: 60 partes de poliol con un índice OH de 35 mg de KOH/g y una masa molar de 5.000 g/mol, 40 partes del poliol DHP con 20% de proporción de sólidos y un índice de OH de 29 mg de KOH/g, así como una masa molar de 6.000 g/mol, 4 partes de agua, 1,5 partes de dietanolamina, 0,5 partes de TEGOAMIN® 33 y 0,07 partes de TEGOAMIN® BDE y 48 partes de isocianato (T80).

10 10 Producción de espuma de bloque con la Formulación A:

15 Las espumas se produjeron de la manera conocida, mezclando en un vaso de precipitados todos los componentes a excepción del isocianato, añadiendo luego el isocianato y agitando rápidamente con un número elevado de revoluciones del agitador. Después, la mezcla de reacción se añadió a un recipiente revestido con papel con una base de 28 x 28 cm. Se determinó la altura de elevación y la reversión. La separación por soplado de la espuma se valoró con valores de 0 a 3, otorgándose 0 a una separación por soplado mala o bien no reconocible y 3 para una separación por soplado muy intensa, aspirándose a valores de 1 a 2.

20 Como reversión se designa la disminución de la altura de elevación en cm 1 minuto después de alcanzar la altura de elevación máxima.

Como separación por soplado se designa el desprendimiento de los gases propulsores de las celdillas abiertas de la espuma.

25 25 Ejemplo 10:

30 Como estabilizador se utilizó la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría del Ejemplo 1, teniéndose en cuenta la cantidad de agua contenida en la misma, del 60% en peso en la formulación de la espuma. La formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría se emplea en una cantidad tal que por cada 100 partes de poliol se utilizaban 0,1 partes de polisiloxano insoluble en agua del Ejemplo 1.

35 La espuma obtenida tenía una buena estabilidad. En el caso de una altura de elevación de 22 cm, la reversión ascendió a 0,5 cm. El comportamiento durante la separación por soplado se valoró con 1 a 2. El número de celdillas ascendió a 12 celdillas/cm.

35 35 Ejemplo 11:

40 Como estabilizador se utilizó la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría del Ejemplo 2, teniéndose en cuenta la cantidad de agua contenida en la misma en la formulación de la espuma. Se incorporaron 0,1 partes de siloxano por cada 100 partes de poliol. La espuma tenía una buena estabilidad. En el caso de una altura de elevación de 22,8 cm, la reversión ascendió a 0,4 cm. El comportamiento durante la separación por soplado se valoró con 1 a 2. El número de celdillas ascendió a 12 celdillas/cm.

45 45 Ejemplo 12:

50 Como estabilizador se utilizó la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría del Ejemplo 3, teniéndose en cuenta la cantidad de agua contenida en la misma en la formulación de la espuma. Se incorporaron 0,1 partes de siloxano por cada 100 partes de poliol. La espuma tenía una buena estabilidad. En el caso de una altura de elevación de 22,6 cm, la reversión ascendió a 0,5 cm. El comportamiento durante la separación por soplado se valoró con 1 a 2. El número de celdillas ascendió a 12 celdillas/cm.

50 50 Ejemplos en espuma de molde, Formulación B:

55 Las espumas se produjeron de la manera conocida, mezclando en un vaso de precipitados todos los componentes a excepción del isocianato, añadiendo a continuación el isocianato y agitando rápidamente con un número de revoluciones elevado del agitador. Luego se añadió la mezcla de reacción a un molde de forma cuadrada que había sido calentado hasta una temperatura de 60°C, y se dejó que la masa se endureciera durante 6 minutos. A continuación, se midieron las fuerzas de compresión. En este caso, las espumas se comprimieron 10 veces al 50% de su altura. Después se comprimió por completo (manualmente) con el fin de poder determinar en el 11º valor de medición la dureza de la espuma comprimida. Después, se cortaron las espumas con el fin de enjuiciar la piel y la zona de borde y determinar el número de celdillas.

Ejemplo 13:

Aquí se utilizó la disolución de activador del Ejemplo 9, tomando después de una semana de almacenamiento de la parte superior del embudo de separación la cantidad requerida de disolución de activador.

- 5 De manera correspondiente a la Formulación B, se utilizaron 6,12 partes de la disolución de activador por cada 100 partes de la mezcla de poliol y 48 partes de isocianato para la producción de una espuma de molde.
- 10 Las fuerzas de compresión eran las siguientes: 1^{er} valor de medición: 1279 N, 10^o valor de medición: 165 N, 11^o valor de medición: 129 N. La piel y la zona de borde no mostraban defectos. El número de celdillas ascendía a 9 celdillas/cm.

Ejemplo 14

Aquí se utilizó la disolución de activador del Ejemplo 9, tomando después de una semana de almacenamiento de la parte inferior del embudo de separación la cantidad requerida de disolución de activador.

15 De manera correspondiente a la Formulación B, se utilizaron 6,12 partes de la disolución de activador por cada 100 partes de la mezcla de poliol y 48 partes de isocianato para la producción de una espuma de molde.

- 20 Las fuerzas de compresión eran las siguientes: 1^{er} valor de medición: 1333 N, 10^o valor de medición: 160 N, 11^o valor de medición: 131 N. La piel y la zona de borde no mostraban defectos. El número de celdillas ascendía a 9 celdillas/cm.

A partir de estos dos ejemplos resulta evidente que la disolución de activador a base de la formulación de acuerdo con la invención era estable a 23°C a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 10 días.

25

REIVINDICACIONES

1.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad o para uso en la preparación de disoluciones de activador de espuma blanda fría para espumas frías de poliuretano de gran elasticidad, caracterizada porque la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría comprende los siguientes componentes:

a) $\geq 0,1$ a $\leq 80\%$ en peso de al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua con un peso molecular de al menos ≥ 300 g/mol y ≤ 10.000 g/mol,

b) $\geq 2\%$ en peso de agua,

c) $\geq 0,1\%$ en peso de tensioactivo,

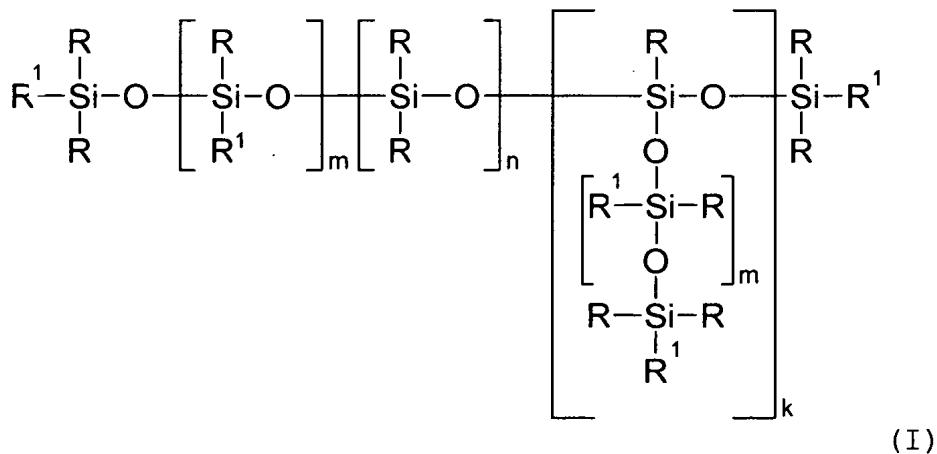
d) ≥ 0 a 10% en peso de aditivos, elegidos del grupo que comprende espesantes, anticongelantes, disolventes orgánicos y/o biocidas,

e) $\geq 0\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua,

en donde la proporción en peso de los componentes antes mencionados se elige de modo que la proporción en peso total de los componentes ascienda como máximo a 100% en peso, referido a la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.

2.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según la reivindicación 1, caracterizada porque la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría comprende los siguientes componentes:

a) 0,1 a 80% en peso de al menos un compuesto de polisiloxano insoluble en agua con un peso molecular de ≤ 10.000 g/mol y con la siguiente fórmula general I



en donde

R, iguales o diferentes entre sí, son un radical hidrocarbonado con 1 a 50 átomos de C lineal, ramificado, insaturado o saturado,

R¹ son R, OH, iguales o diferentes entre sí, un radical hidrocarbonado con 1 a 100 átomos de C lineal, ramificado, insaturado o saturado, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo N, S, O, P, F, Cl, Br y/o I,

n ≥ 0 a 50,

m ≥ 0 a 50,

k ≥ 0 a 10

b) 2 a 99% en peso de agua,

c) 0,1 a 90% en peso de tensioactivo,

d) ≥ 0 a 10% en peso de aditivos, elegidos del grupo que comprende espesantes, anticongelantes, disolventes orgánicos y/o biocidas,

e) ≥ 0 a 80% en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua,

con la condición de que $n + m \geq 2$ y $n + m \leq 70$, eligiéndose la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, referida al peso total de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría, ascienda como máximo a 100% en peso.

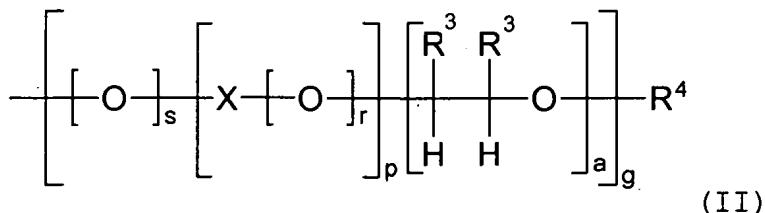
3.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque

R, iguales o diferentes entre sí, son radical alquilo o arilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo y, preferiblemente, metilo,

45 n es 1 a 50, preferiblemente 3 a 40 y, de manera particularmente preferida, 5 a 25,

m es ≥ 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 y, de manera particularmente preferida, 3 a 10,
 k es ≥ 1 a 10, preferiblemente 2 a 8 y, de manera particularmente preferida, 3 a 6.

4.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en
 5 donde al menos un R^1 es una cadena lateral, de acuerdo con la fórmula II



en donde

R^3 , iguales o diferentes entre sí, son H, metilo, etilo, propilo o fenilo,

10 R^4 , iguales o diferentes entre sí, son H, radical alquilo, acilo, acetilo, arilo, preferiblemente un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C monovalente o divalente, y preferiblemente un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C monovalente ($g = 1$) o divalente ($g = 2$) con al menos un heteroátomo elegido del grupo N, S, O, P, F, Cl, Br y/o I,

15 X es un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C, saturado, insaturado, ramificado, cíclico, difuncional, que también puede contener heteroátomos tales como N, u O,

a es ≥ 0 a ≤ 30 , preferiblemente 1 a 25 y de manera preferida 2 a 20,

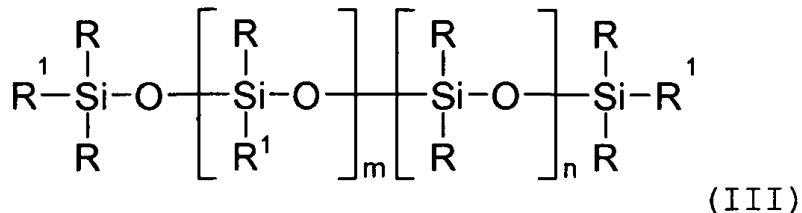
g es 1 ó 2,

p es 0 ó 1,

r es 0 ó 1,

20 s es 0 ó 1.

5.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de polisiloxano insoluble en agua presenta la siguiente fórmula III



25 en donde

R , iguales o diferentes entre sí, son metilo o etilo,

R^1 son R, OH, iguales o diferentes entre sí, radicales alquilo con contenido en grupos hidroxi, amino, cloro o ciano, preferiblemente hidroxialquilo, aminoalquilo, cloropropilo o cianopropilo,

30 n es ≥ 2 a 30, preferiblemente 3 a 25 y, de manera particularmente preferida, 4 a 25,

m es ≥ 0 a ≤ 5 .

6.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el cociente formado a partir de la proporción en masa de los tensioactivos empleados dividida por la proporción en masa de los siloxanos insolubles en agua en la disolución de espuma blanda fría es $0 < Q \leq 1$, en particular $Q \leq 0,5$, todavía más preferiblemente $\leq 0,2$ o incluso $Q \leq 0,15$.

7.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde los polisiloxanos insolubles en agua presentan un peso molecular de 300 a 4.000 g/mol, preferiblemente de 350 a 3.500 g/mol y, preferiblemente, de 400 a 3.000 g/mol.

40 8.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de polisiloxano insoluble en agua presenta en la molécula como máximo 70 átomos de Si, preferiblemente como máximo 50, de manera particularmente preferida 5 a 25, en donde los más preferidos son polidimetilsiloxanos con 5 a 25 átomos de Si en la molécula.

45

9.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde las unidades de poliéter presentan una masa molar de 44 a 1.000 g/mol, preferiblemente 58 a 750 g/mol y, preferiblemente, 88 a 500 g/mol.

5 10.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría comprende

- a) $\geq 0,1$ a $\leq 80\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,2$ a $\leq 60\%$ en peso y, preferiblemente, $0,3$ a $\leq 50\%$ en peso de polisiloxano insoluble en agua, siendo particularmente preferido un polisiloxano insoluble en agua de $0,5$ a $\leq 40\%$ en peso,
- 10 b) ≥ 5 a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente ≥ 10 a $\leq 95\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 30 a $\leq 90\%$ en peso de agua y,
- c) $\geq 0,1$ a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,2$ a $\leq 90\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 0,3$ a $\leq 40\%$ en peso de tensioactivo,
- d) ≥ 0 a 10% en peso y, preferiblemente, $0,1$ a 5% en peso de aditivos,
- 15 e) ≥ 0 a $\leq 80\%$ en peso, preferiblemente ≥ 0 a $\leq 60\%$ en peso y, preferiblemente, 0 a $\leq 50\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua, estando elegida la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, referido al peso total de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría ascienda como máximo a 100% en peso.

20 11.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría comprende

- a) $\geq 0,5$ a $\leq 35\%$ en peso, preferiblemente ≥ 1 a $\leq 30\%$ en peso y, preferiblemente, 3 a $\leq 25\%$ en peso de polisiloxano insoluble en agua,
- 25 b) ≥ 5 a $\leq 99\%$ en peso, preferiblemente ≥ 20 a $\leq 95\%$ en peso y, preferiblemente, ≥ 40 a $\leq 90\%$ en peso de agua y,
- c) $\geq 0,2$ a $\leq 20\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,3$ a $\leq 15\%$ en peso y, preferiblemente, $0,5$ a $\leq 10\%$ en peso de tensioactivo,
- d) ≥ 0 a 10% en peso y, preferiblemente, $0,1$ a 5% en peso de aditivos,
- 30 e) ≥ 0 a $\leq 30\%$ en peso, preferiblemente ≥ 0 a $\leq 25\%$ en peso y, preferiblemente, 0 a $\leq 20\%$ en peso de siloxano o siloxanos solubles en agua, estando elegida la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes, referido al peso total de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría ascienda como máximo a 100% en peso.

35 12.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde los polidimetilsiloxanos insolubles en agua, en donde todos los radicales son radicales metilo y $m = 0$, presentan una viscosidad de ≥ 0 a ≤ 100 mPas, preferiblemente $\geq 0,5$ a ≤ 80 mPas, preferiblemente ≥ 1 a ≤ 70 mPas y, de manera particularmente preferida, $\geq 1,5$ a ≤ 50 mPas

40 13.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el tensioactivo soluble en agua se elige del grupo que comprende tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos anfóteros, en donde de manera particularmente preferida $\geq 90\%$ en peso del tensioactivo es un niotensioactivo soluble en agua.

45 14.- Formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la formulación acuosa de espuma blanda fría es estable al almacenamiento a la temperatura ambiente y a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 10 días, preferiblemente de al menos 50 días y, de manera preferida, de al menos 100 días, no forma separación de fases alguna y/o no se manifiesta macroscópicamente heterogeneidad alguna de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría.

50 15.- Uso de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la preparación de una disolución homogénea de activador de espuma blanda fría.

55 16.- Disolución homogénea de activador de espuma blanda fría, para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad que contienen una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 1 a 14 y aditivos elegidos del grupo que comprenden

- catalizadores, preferiblemente aminas, catalizadores de metales,
- agentes propulsores, preferiblemente acetona, cloruro de metileno,
- agua adicional,

así como eventualmente, aditivos que comprenden agentes ignifugantes, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, abridores de celdillas, reticulantes, otras sustancias estabilizantes de la espuma y aditivos habituales.

- 5 17.- Disolución homogénea de activador de espuma blanda fría según la reivindicación 16, para uso en la producción de espumas blandas frías de poliuretano de gran elasticidad, que contiene:
- $\geq 2 a \leq 25\%$ en peso, preferiblemente $\geq 3 a \leq 20\%$ en peso y, preferiblemente, $5 a \leq 15\%$ en peso de una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría,
 - $\geq 1 a \leq 20\%$ en peso, preferiblemente $\geq 2 a \leq 15\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 5 a \leq 10\%$ en peso de catalizador,
- 10 - $\geq 1 a \leq 90\%$ en peso, preferiblemente $\geq 10 a \leq 80\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 30 a \leq 70\%$ en peso de agente propulsor,
- $\geq 1 a \leq 90\%$ en peso, preferiblemente $\geq 10 a \leq 80\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 30 a \leq 70\%$ en peso de agua adicional,
 - $\geq 0 a \leq 70\%$ en peso, preferiblemente $\geq 2 a \leq 60\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 5 a \leq 50\%$ en peso de aditivos,
- 15 eligiéndose la proporción en peso de los componentes antes mencionados de modo que la proporción en peso total de los componentes ascienda como máximo a 100% en peso referida a la disolución acuosa de activador de espuma blanda fría.
- 20 18.- Disolución homogénea de activador de espuma blanda fría según la reivindicación 16 ó 17, que contiene $\geq 0,01 a \leq 10\%$ en peso, preferiblemente $\geq 0,05 a \leq 5\%$ en peso y, preferiblemente, $\geq 0,1 a \leq 1\%$ en peso de polisiloxano insoluble en agua, referido al peso total de la disolución homogénea de activador de espuma blanda fría.
- 25 19.- Formulación homogénea de activador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 16 a 18, en donde la disolución homogénea de activador de espuma blanda fría es estable al almacenamiento a la temperatura ambiente y a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 10 días, preferiblemente de al menos 50 días y, de manera preferida, de al menos 100 días, no forma separación de fases alguna y/o no se manifiesta macroscópicamente heterogeneidad alguna de la disolución de activador de espuma blanda fría.
- 30 20.- Uso de la formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 1 a 14 y/o de la disolución de activador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 16 a 19 para la producción de espumas blandas frías de poliuretano.
- 35 21.- Espuma blanda fría de poliuretano, obtenible a partir de la reacción de polioles con isocianatos utilizando una formulación acuosa de estabilizador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 1 a 14 y/o una disolución homogénea de activador de espuma blanda fría según una de las reivindicaciones 16 a 19.
- 22.- Producto que contiene una espuma blanda fría de poliuretano de gran elasticidad según la reivindicación 21.