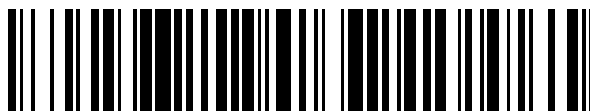


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 763**

51 Int. Cl.:
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08864757 .3**
96 Fecha de presentación: **09.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2225304**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Espuma viscoelástica de poliuretano**

30 Prioridad:
20.12.2007 DE 102007061883

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:
TRIOULEYRE, Sebastien;
MEYER-AHRENS, Sven y
MOSBACH-ROSENBERGER, Alice

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 380 763 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espuma viscoelástica de poliuretano

5 La presente invención se refiere a composiciones de polioléter, a un procedimiento para la preparación de espumas viscoelásticas de poliuretano usando dichas composiciones de polioléter, así como a los correspondientes materiales de espuma viscoelástica preparados y a su uso.

10 Las espumas viscoelásticas se caracterizan por una recuperación lenta, gradual, después de realizar una compresión. Tales materiales son bien conocidos en el estado de la técnica y son muy apreciados por sus propiedades de absorción de energía. Los materiales de espuma viscoelástica se encuentran en numerosos campos de aplicación para acolchados (como por ejemplo en almohadas, fundas de asientos, colchones, etc.), como materiales amortiguadores del sonido y/o de vibraciones o también como protección contra choques.

15 Entre los materiales de espuma viscoelástica, la mayor importancia la tienen seguramente los de poliuretano. Por una parte, esto se fundamenta en que se pueden ajustar con gran precisión las propiedades físicas de la espuma de poliuretano que se va a obtener eligiendo los componentes polioliol o isocianato que se van a usar y, dado el caso, otros coadyuvantes, pero también por otra parte porque pueden fabricarse, mediante la preparación "in situ" (dado el caso, en el lugar), materiales de espuma de casi cualquier, y de muy complejas, forma y estructura.

20 Para la preparación de poliuretanos se juntan entre sí habitualmente dos o más corrientes de líquido. La mezcla de dichas corrientes de líquido inicia la polimerización y, dado el caso, la espumación del material que se va a polimerizar. La polimerización y el moldeado se realizan frecuentemente en una etapa, típicamente moldeando o pulverizando la mezcla de reacción, que se encuentra aún en estado líquido. Además, también se fabrican poliuretanos, frecuentemente en forma de bloques, los cuales a continuación se trocean adecuadamente con la forma deseada.

25 En el caso de las corrientes de líquido mencionadas anteriormente, se trata, en la mayor parte de los casos, por una parte, de componente isocianato orgánico polifuncional (que también frecuentemente se denomina "componente A") y, por otra parte, de monómeros o resinas polifuncionales, que presentan una reactividad adecuada frente a isocianatos y, dado el caso, pueden contener otros coadyuvantes. Esta mezcla, que a menudo se denomina "componente B", comprende típicamente, en gran parte, uno o varios componentes polioliol.

30 Ahora bien, para obtener una espuma de poliuretano de composición determinada, las corrientes de líquido descritas anteriormente se dosifican de forma adecuada antes de su mezcla. A este respecto, una espumación se logra, normalmente, añadiendo agua al componente B, la cual reacciona con el poliisocianato del componente A formando una amina y liberando CO₂ que, por otra parte, actúa como gas de expansión. Alternativa o adicionalmente al uso de agua, también se usan frecuentemente compuestos orgánicos inertes fluidos o gases inertes.

35 La mayor parte de las espumas de poliuretano convencionales representan copolímeros de bloque, los cuales presentan intervalos separados espacialmente de diferentes fases con temperaturas de transición vítrea (T_G) altas o bajas. La temperatura de transición vítrea separa, a este respecto, el intervalo elástico de energía, quebradizo, situado por debajo de la misma (= intervalo vítreo) del intervalo elástico de entropía, flexible, situado por encima de la misma (intervalo elástico). Estas temperaturas de transición vítrea altas y bajas de diferentes fases dentro del polímero limitan, normalmente, el intervalo de temperatura, dentro del cual se puede usar el material mencionado. Los espectros DMA ("análisis mecánico dinámico") de dichos materiales se muestran, habitualmente, a través de un intervalo relativamente plano ("meseta") entre las diferentes transiciones vítreas.

40 La fase de temperatura de transición vítrea reducida en estos materiales se deriva, habitualmente (aunque no siempre), de un "bloque" de temperatura de transición vítrea reducida, el cual se premoldea y a continuación se somete ya a polimerización. La fase de temperatura de transición vítrea alta se forma, por contra, normalmente sólo durante la polimerización, debido a que entonces se realiza la formación de las unidades de uretano. El bloque de temperatura de transición vítrea baja (a menudo llamado también "bloque flexible") se deriva, habitualmente, de un líquido o de una resina oligomérica de temperatura de fusión baja, la cual contiene numerosos grupos reactivos frente a unidades de isocianato. Polioléteres y poliolésteres son ejemplos de dichas resinas oligoméricas.

50 En poliuretanos convencionales, las fases duras (temperatura de transición vítrea alta) y blandas (temperatura de transición vítrea baja) se disponen conjuntamente durante la polimerización y se separan, a continuación, espontáneamente una de otra, para formar fases morfológicamente diferentes entre sí dentro del "polímero masivo". En el caso de dichos materiales se habla también correspondientemente de materiales "de fases separadas".

Los poliuretanos viscoelásticos representan en el presente contexto, en cierto sentido, un caso especial, en los cuales, en particular, la separación de fases descrita anteriormente sólo aparece de forma imperfecta o no aparece en absoluto.

55 De una "viscoelasticidad estructural" semejante, en el caso de espumas de poliuretano con (principalmente) celdas abiertas, debe distinguirse una viscoelasticidad semejante, que es atribuible a un efecto neumático. En el último caso se encuentran, en particular, celdas casi cerradas dentro del material de espuma, es decir, celdas con sólo un

orificio pequeño. A través de un tamaño pequeño de los orificios fluye el aire después de una compresión de nuevo sólo lentamente, lo que tiene como consecuencia un retraso en la recuperación. Ejemplos de tales espumas viscoelásticas basadas en un efecto neumático son los productos disponibles comercialmente Cosypur[®] y Elastoflex[®] de la empresa Elastogran GmbH.

- 5 Para la síntesis de espumas de poliuretano con viscoelasticidad estructural se han descrito ya muchos procedimientos en el estado de la técnica, cuya característica común, por lo general, es el uso de una composición especial de polioléter junto con un componente isocianato de elección más o menos libre.

10 Tales polioléteres son habitualmente, a este respecto, el producto de polimerización de epóxidos, como óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismo o mediante combinaciones de estos epóxidos, dado el caso en mezcla o sucesivamente, con componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como agua, alcoholes, amoníaco o aminas. "Moléculas iniciadoras" de este tipo presentan regularmente, a este respecto, una funcionalidad de 1 a 6. En función del transcurso del procedimiento, puede tratarse en el caso de estos polioléteres de homopolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros "aleatorios", polímeros "de extremos protegidos" o de polímeros que están "emboquillados" con una mezcla de diferentes epóxidos. Para clasificar con exactitud tales polioléteres, se han propuesto en el estado de la técnica diferentes parámetros:

- 15 i.) la funcionalidad hidroxilo, que depende de la molécula inicial dura, con la que se sintetiza de forma organizada el polioléter;
- 20 ii.) el índice de hidroxilo o índice OH, que es una medida del contenido en grupos hidroxilo y se da en mg de KOH/g;
- iii.) en el uso de epóxidos, cuyo orificio anular tiene como consecuencia la formación de diferentes grupos hidroxilos (es decir primarios o secundarios), se dan, por una parte, los datos del porcentaje de los epóxidos correspondientes en el polioléter, pero también por otra parte los datos del porcentaje de grupos hidroxilo primarios o secundarios con relación a la cantidad total de los grupos hidroxilo presentes en el polioléter;
- 25 iv.) la masa molecular (M_n o M_w), que es una medida de la longitud de la cadena de polioxiálquilos de los polioléteres.

Las magnitudes mencionadas anteriormente pueden, a este respecto, relacionarse entre sí mediante la ecuación siguiente: $56 \cdot 100 = \text{Índice de OH} \cdot (M_w / \text{funcionalidad hidroxilo})$.

30 El documento WO 01/32736 A1 describe una composición de polioléter para la preparación de espumas viscoelásticas de poliuretano que comprende los componentes siguientes:

- b1) un polioxi-etileno polioxi-propileno poliol con una funcionalidad hidroxilo media que se encuentra en un intervalo de 2 a 6, en el que el EO está "emboquillado" y/o ocasionalmente distribuido en la cadena polimérica ("aleatorio"), y el contenido total de EO es de al menos el 50 %;
- 35 b2) un polioxi-etileno polioxi-propileno poliol con una funcionalidad hidroxilo promedio que se encuentra en un intervalo de 2 a 6, en el que el EO está "emboquillado" y/o ocasionalmente distribuido por la cadena polimérica ("aleatorio"), y el contenido de EO total se encuentra en un intervalo del 20 al 50 % en peso y el porcentaje de grupos hidroxilo primarios es de al menos el 50 %, con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios;
- 40 b3) un polioxi-etileno polioxi-propileno poliol con una funcionalidad hidroxilo promedio que se encuentra en un intervalo de 2 a 6, en el que el contenido de EO se encuentra en un intervalo del 10 al 20 % en peso y el porcentaje de grupos hidroxilo primarios es de al menos el 50 %, con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios;
- 45 b4) un polioxiálquilo glicol con una masa molecular promedio que se encuentra en un intervalo de 100 a 1.200; estando presentes los polioles b1, b2, b3 y b4, a este respecto, con relación a la masa total de todos los polioles b1, b2, b3 y b4, en las siguientes cantidades: b1 : 30-85 % en peso, b2 : 5-65 % en peso, b3 : 5-40 % en peso, b4 : 0-50 % en peso.

La composición de polioléter en el documento WO 02/088211 A1 se basa en esencia en la descrita en el documento WO 01/32736 A1, comprendiendo, sin embargo, como componente adicional, un polioxiálquilo monoool con una masa molecular de al menos 120.

50 También los documentos WO 02/077056 A1, WO 01/25305 A1 y US 5.420.170 describen diferentes composiciones de polioléter para la preparación de espumas viscoelásticas de poliuretano.

La separación de fases poco o absolutamente nada presente en las espumas de poliuretano (estructuralmente) viscoelásticas (véase anteriormente) se manifiesta normalmente en un intervalo de transición vítrea único muy

extenso, cuya temperatura se encuentra, típicamente, en un intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C. Esto trae como consecuencia, normalmente, una gran dependencia de las propiedades físicas de la espuma de poliuretano de la temperatura ambiente.

5 En función del campo de uso correspondiente, una dependencia de la temperatura tan grande puede ser deseable o no deseable.

Así, el documento US 6.653.363 B1 describe espumas de poliuretano viscoelásticas cuya elasticidad presenta una gran dependencia de la temperatura. Dichas espumas encuentran uso, por ejemplo, en forma de colchones cuya elasticidad aumenta en las zonas con carga debido al calor corporal y, con ello, presentan un equilibrio agradable entre dureza y blandura.

10 Sin embargo, puede ser igualmente preferente el que las propiedades físicas de las espumas de poliuretano presenten sólo una dependencia de la temperatura reducida. Así, es fácil imaginarse, por ejemplo, que espumas correspondientes deben encontrar aplicación en asientos de vehículos, ya que en este caso la temperatura ambiente del asiento (al contrario que en el caso de colchones) puede estar sometida a variaciones relativamente grandes.

15 El documento US 6.136.879 A describe adecuadamente espumas blandas de poliuretano cuya elasticidad sólo presenta una dependencia de la temperatura reducida. Este objetivo se logra, en esencia, por medio de la presencia de un polioxialquileno monool que se obtiene de alquiflenoles mediante polimerización con óxido de propileno y/o óxido de etileno. En el presente contexto, sin embargo, no se informa en absoluto sobre la asequibilidad de espumas de poliuretano viscoelásticas que sólo tengan una dependencia de la temperatura reducida de las propiedades físicas.

20 El documento EP 0 934962 A1 describe espumas de poliuretano cuya elasticidad de recuperación presenta una dependencia de la temperatura reducida.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una espuma de poliuretano viscoelástica cuyas propiedades físicas, en especial la elasticidad, presenten una dependencia de la temperatura baja.

25 En una primera forma de realización, el objetivo basado en la presente invención se logra mediante una composición de polioléter, para usar en una composición de poliuretano, que comprende los siguientes polioléteres:

(a) un polioléter con una funcionalidad hidroxilo de 2, un índice OH en un intervalo de 50 a 65 mg de KOH/g y un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo del 40 al 80 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que presentan un contenido de PO en una cantidad del 45 al 55 % en peso y un contenido de EO en una cantidad del 40 al 55 % en peso;

30 (b) una dispersión de un polímero en un polioléter, encontrándose el índice OH de la dispersión en un intervalo de 10 a 30 mg de KOH/g y presentando el polioléter una funcionalidad hidroxilo de 3, un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo del 70 al 90 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, un contenido de PO en una cantidad del 70 al 90 % en peso y un contenido de EO en una cantidad del 10 al 30 % en peso;

35 (c) un polioléter con una funcionalidad hidroxilo de 3, un índice OH en un intervalo de 220 a 290 mg de KOH/g y un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo de al menos el 90 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que presenta un contenido de PO en una cantidad de hasta el 2 % en peso y un contenido de EO en una cantidad de al menos el 75 % en peso;

40 (d) un polioléter con una funcionalidad hidroxilo de 2, un índice OH en un intervalo de 50 a 70 mg de KOH/g y un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo del 0 al 3 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que presenta un contenido de PO en una cantidad de al menos el 95 % en peso y un contenido de EO en una cantidad de hasta el 3 % en peso;

45 Los polioléteres según la invención pueden prepararse por polimerización de epóxidos como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epíclorhidrina consigo mismo o combinando estos epóxidos, dado el caso en mezcla o sucesivamente, con componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos como agua, alcoholes, amoniaco o aminas.

Entre los epóxidos mencionados anteriormente, son particularmente preferentes el óxido de etileno y el óxido de propileno.

50 Los contenidos indicados anteriormente para EO y PO se refieren, a este respecto, a la masa total del epóxido incorporado en la preparación de los polioléteres. A este respecto, no se considera la masa de las moléculas de partida utilizadas.

Si se usan varios epóxidos para la síntesis de polioléteres, estos últimos pueden presentar cualquier disposición deseada de unidades de oxialquileno. Así, puede tratarse, de forma adecuada, de homopolímeros (en el caso de

usar sólo un epóxido), copolímeros, copolímeros “aleatorios”, polímeros “con extremos protegidos” o de polímeros que están “emboquillados” con una mezcla de diferentes epóxidos, para lograr el contenido deseado de grupos hidroxilo primarios.

5 Los porcentajes en masa de los componentes (a) a (d) se encuentran preferentemente (dado el caso independiente entre sí) en las cantidades siguientes: (a) del 40 al 60 % en peso; (b) del 10 al 30 % en peso (c) del 5 al 20 % en peso (d) del 10 al 30 % en peso. A este respecto, los datos en % en peso se refieren en cada caso a la masa total de la composición de poliéster. Estos porcentajes en peso son, a este respecto, en este sentido preferentes, ya que tienen como consecuencia una dependencia de la temperatura de las propiedades físicas particularmente baja en las espumas de poliuretano según la invención.

10 El componente (b) de la composición de poliéster según la invención representa una dispersión de un polímero.

Tales dispersiones son conocidas como polioles modificados con polímeros y poliésteres modificados con polímeros, preferentemente poliésteres injertados, en particular los basados en estireno y/o acrilonitrilo, que se obtienen de forma ventajosa mediante polimerización in-situ de estireno, acrilonitrilo o preferentemente de mezclas de estireno y acrilonitrilo (por ejemplo en una relación en peso de 90:10 a 10:90, en particular de 70:30 a 30:70) en los poliésteres mencionados anteriormente (según procedimientos como los que se describen en los documentos de patente siguientes: DE 11 11 394, DE 12 22 669, DE 11 52 536, DE 11 52 537, US 3.304.273, US 3.383.351, US 3.523.093, GB 1040452, GB 987618).

15 Asimismo, se entiende que entre las dispersiones mencionadas anteriormente se encuentran las obtenidas por dispersión de por ejemplo poliureas, polihidrazinas, poliuretanos con grupos amino terciarios y/o melamina en los poliésteres (descritas, por ejemplo, en los documentos EP 0 011 752, US 4.304.708, US 4.374.209, DE 32 31 497). En los casos mencionados últimamente, las dispersiones contienen habitualmente del 1 al 50 % en peso de fase dispersa, preferentemente del 35 al 50 % en peso.

El porcentaje de grupos hidroxilo primarios en el componente (a) varía preferentemente en una cantidad del 50 al 70 %, con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios.

25 Compuestos iniciadores posibles son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico.

30 Como compuestos iniciadores pueden usarse también, por ejemplo, amoníaco o aminas alifáticas y/o aromáticas, que dado el caso pueden estar sustituidas, como por ejemplo diaminas sustituidas con N-monoalquilo, N,N-dialquilo y/o N, N'-dialquilo. Éstas presentan al menos un grupo amino primario y secundario, como por ejemplo 1,2-diaminoetano, oligómeros de 1,2-diaminoetano (por ejemplo dietilentriamina, trietilentetramina o pentaetilhexamina), 1,3-diaminopropano, 1,3-diaminobutano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diaminohexano, 1,3-diaminohexano, 1,4-diaminohexano, 1,5-diaminohexano, 1,6-diaminobenceno, 2,3-diaminotolueno, 2,4-diaminotolueno, 3,4-diaminotolueno, 2,5-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano o aminas aromáticas que se obtienen por condensación catalizada por ácido de anilina con formaldehído. Otras moléculas de partida adecuadas son alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y trialcanolamina, como por ejemplo trietanolamina.

40 Otros compuestos iniciadores adecuados son aquellos con dos o más grupos hidroxilo, como por ejemplo agua, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol y sacarosa, aceite de ricino y aceite de soja modificado. Los compuestos de partida puede usarse solos o en mezcla.

45 Según la invención, en los poliésteres que se usan en los componentes (a) a (d), las masas molares se encuentran en un intervalo de 150 a 12.500 g/mol, preferentemente en un intervalo de 500 a 6.200 g/mol. Es muy particularmente preferente que en el caso de los componentes (a) y (d) se use como molécula de partida un 1,2-diol, en especial propilenglicol. En el caso de los componentes (b) y (c), se usan preferentes trioles como moléculas de partida, en el caso del componente (b) preferentemente glicerina, en el caso del componente (c) preferentemente trimetilolpropano.

50 Ejemplos muy particularmente preferentes de los componentes (a) a (d) mencionados anteriormente son los productos siguientes (en parte disponibles comercialmente):

Componente (a): Bayfit® VP PU 10WF04 aditivo VP PU 49WB50;

Componente (b) polirol Hyperlite® E-852, polirol Hyperlite® 1650;

En el caso del componente poliéster que contiene el componente (b) puede tratarse, por ejemplo, de Arcol® E-648-X;

Componente (c) Desmophen® VP PU 14791592, Desmophen® VP PU 1657;

Componente (d) Desmophen® 3600 Z, Desmophen® 2060 BD y en una segunda forma de realización, el objetivo basado en la presente invención se logra mediante un procedimiento para preparar una espuma viscoelástica que se caracteriza porque se hacen reaccionar

- 5 A) un componente poliisocianato
- B) una composición de polioliéster según la invención,
- C) y, dado el caso, agua, uno o varios catalizadores añadiendo, dado el caso, otros coadyuvantes, cargas y/o agentes expansores.

10 Con el término "agua", se entiende en el presente contexto según la invención, también, complejos, aductos y compuestos de inclusión liberadores de agua. En este contexto, es preferente el agua libre, que puede estar presente, con relación al componente B de polioliéster en una cantidad en un intervalo del 0 al 10 % en peso, preferentemente en una cantidad en un intervalo del 0,5 al 3 % en peso.

15 Como agentes expansores que, dado el caso, se usan también, encuentran uso los agentes expansores que se usan habitualmente en la espumación de espumas de poliuretano. Ejemplos de agentes expansores son alcanos como n-pentano, iso-pentano, mezclas de iso- y n-pentano, ciclopentano, ciclohexano, mezclas de isómeros de butano y de los alcanos mencionados, compuestos halogenados, como por ejemplo diclorometano, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, tetrafluoroetano (R 134 y R 134a), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (R 356), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R 245fa), clorodifluoroetano, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano, heptafluoropropano y hexafluoruro de azufre y dióxido de carbono.

20 Se usan preferentemente dióxido de carbono, ciclopentano, n-pentano e iso-pentano, solos o en mezcla, dado el caso mezclados con agua. Otros agentes expansores adecuados son ácidos carboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico y agentes expansores químicos, que en el transcurso del proceso de espumación liberan gases, como por ejemplo compuestos azoicos. Se usan preferentemente estos agentes expansores en combinación con agua.

25 Como coadyuvantes y aditivos que, dado el caso, también se usan, pueden usarse parafinas, aceite de parafina, alcoholes grasos o dimetilpolisilxano, así como pigmentos o colorantes, además de estabilizantes frente a los efectos del envejecimiento y de los fenómenos atmosféricos (como por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diestearilo, ftalato de diisodecilo, adipato de dioctilo, fosfato de trifenilo y otros) y sustancias con actividad fungiestática y bacteriostática, así como cargas como sulfato de bario, tierra de diatomeas, hollín, creta lavada, fibras de vidrio, fibras LC, copos de vidrio, bolas de vidrio, fibras de aramida o fibras de carbono. Otros ejemplos de estabilizantes de espuma, sustancias ignífugas, sustancias tensioactivas y cargas pueden hallarse en el documento US 2002/0165290 A1, y aquí en particular en los párrafos 33, 34 y 58-62.

30 Los coadyuvantes o aditivos recién mencionados pueden añadirse tanto a uno como a varios componentes y también pueden introducirse, dado el caso, en la herramienta de moldeo utilizada.

35 Para preparar las espumas según la invención se usan, dado el caso, catalizadores que aceleran la reacción entre el componente polioli B y el componente isocianato A. Ejemplos de catalizadores adecuados son compuestos orgánicos de estaño como por ejemplo sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV), por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y acetato de dioctilestaño. Otros ejemplos de catalizadores adecuados son amidinas, como por ejemplo 2,3-dimetil-2,4,5,6-tetrahidropirimidinas y aminas como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina y -etanodiamina, N-etilmorfolina, N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametilguanidina, éter tetrametildiaminoetilico, bis(dimetilaminopropil)urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo[3,3,0]octano y preferentemente 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, éter bis(dimetilaminoetilico) y tris(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazina. Preferentemente, el componente catalizador contiene al menos una amina alifática.

40 También pueden usarse aminoalcoholes como catalizadores. Ejemplos son trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina y dietanolamina. Es preferente la N-(dimetilaminoetil)-N-metiletanolamina.

45 Puede usarse también una combinación de varios catalizadores.

50 Preferentemente, se elige para el procedimiento según la invención la cantidad de componente poliisocianato de modo que el índice de isocianato se encuentre en un intervalo de 70 a 110, de modo particularmente preferente en un intervalo de 80 a 100, ya que sólo dentro de dichos reducidos intervalos alcanza la espuma obtenida una dependencia de la temperatura muy baja. Se pueden usar en los procedimientos según la invención, además (es

decir, dado el caso en mezcla con los mismos) de componentes poliisocianato "sencillos" también los obtenidos mediante una denominada prepolimerización de componentes isocianatos sencillos y compuestos orgánicos con al menos un grupo hidroxilo. Por ejemplo, son de mencionar un polioléster o poliéster que presenta de uno a cuatro grupos hidroxilo con masas moleculares de 60 a 6.500. De modo muy preferente se usan, a este respecto, prepolímeros que se han obtenido por prepolimerización usando las composiciones de polioléster según la invención.

Como componente poliisocianato A, en el procedimiento según la invención, se usan di- o poliisocianatos orgánicos. Como di- o poliisocianatos se consideran poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal como se describen en la publicación Justus Liebigs Annalen der Chemie 1949, 562, páginas 75-136, por ejemplo los de la fórmula



en la que

n significa un número entero de 2 a 4, preferentemente 2, y

Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferentemente con 6 a 10, átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferentemente con 5 a 10, átomos de C o un resto hidrocarburo aromático con 8 a 15, preferentemente con 8 a 13, átomos de C

Preferentemente son poliisocianatos tal como se describen en el documento DE-OS 28 32 253. Son particularmente preferentes, por regla general, los poliisocianatos técnicamente accesibles de modo sencillo, por ejemplo el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como mezclas discrecionales de estos isómeros ("TDI"), poliisocianatos de polifenilpolimetileno, como los preparados mediante condensación de anilina y formaldehído y, a continuación, fosgenación ("MDI") y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular los poliisocianatos modificados que derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

Se ha confirmado como ventajoso, en particular, usar MDI, que presente un contenido de monómeros en una cantidad del 75 al 85 % en peso. El porcentaje de isómeros 2,4' del MDI en el porcentaje de monómeros total en el MDI se encuentra, a este respecto, preferentemente, en una cantidad del 8 al 35 % en peso, de modo particularmente preferente en una cantidad del 15 al 25 % en peso.

En particular, el MDI y los datos de contenido recién descritos de monómeros o isómeros de monómeros se han confirmado, a este respecto, en vista de una baja dependencia de temperatura de las propiedades físicas, como particularmente preferentes.

Las espumas de poliuretano según la invención deben clasificarse en la clase ya descrita anteriormente de las espumas cuya viscoelasticidad se basa en el diseño estructural particular de los componentes poliuretano. No se trata pues de una viscoelasticidad neumática. En una tercera forma de realización, el objetivo que se plantea sobre la base de la invención se logra mediante una espuma viscoelástica, que puede obtenerse según el procedimiento descrito anteriormente. Cualquier cuerpo moldeado a partir de dicha espuma viscoelástica puede prepararse, en cierto sentido, in situ, por ejemplo mediante reacciones de fundición por inyección o recortando o troquelando bloques preparados de espuma de poliuretano.

En una cuarta realización, el objetivo que se basa en la invención se logra usando un cuerpo compuesto de espuma viscoelástica según la invención en colchones, almohadas, fundas de asientos, suelas de zapatos, tapones para los oídos, ropas protectoras y equipos de protección o aislantes de sonido.

Ejemplos de realización:

Los polioles Bayfit[®], Desmophen[®] y Hyperlite[®] se comercializan, al igual que los isocianatos Desmodur[®], por la empresa Bayer Materialscience AG; la silicona Nixax Silicone[®] L-6164 se adquirió de la empresa Momentive Performance Materials Inc. y los catalizadores Addocat[®] de la empresa Rhein Chemie Rhemian GmbH.

En una máquina convencional para producir espuma en bloque se preparó, a partir de la composición de polioléster siguiente

Bayfit [®] VP PU 10WF04	46,6 partes en peso
Poliol Hyperlite [®] 1650	20,0 partes en peso
Desmophen [®] VP PU 1657	10,0 partes en peso
Desmophen [®] 3600 Z	23,4 partes en peso

con la adición de 1,45 partes en peso de agua,

ES 2 380 763 T3

con la adición de los coadyuvantes siguientes

Estabilizante de silicona Niox L-6164	2,00 partes en peso
Catalizador Addocat® 108	0,25 partes en peso
Catalizador Addocat® 105	0,70 partes en peso

5 y con el uso de

Desmodur VP PU 10WB32	21,2 partes en peso
-----------------------	---------------------

como componente poliisocianato, una espuma de poliuretano según la invención que presenta las propiedades físicas siguientes:

10	Altura de bloque:	22 cm
	Compactación del suelo:	10 /mm
	Permeabilidad al aire (interna; tras compresión):	350 mmWs
	Densidad aparente (según la norma DIN EN ISO 3386-1-98):	70,8 kgm ³
	Resistencia a la tracción (según la norma DIN EN ISO 1798):	36 kPa
	Alargamiento de rotura (según la norma DIN EN ISO 1798):	125 %
15	Dureza por compresión al 40 % (1ª carga) :	2,25 kPa
	Dureza por compresión al 40 % (4ª carga) :	2,06 kPa
	Dureza por compresión al 40 % (37 °C, 1ª carga) :	2,34 kPa
	Dureza por compresión al 40 % (37 °C, 4ª carga) :	2,15 kPa
	Deformación permanente por compresión húmeda (según la norma DIN EN ISO 1856-96):	
20	Valor inicial:	1,1 %
	22 h; 40 °C; 95 % de humedad del aire:	0,8 %

La baja dependencia de la temperatura del material de espuma así obtenido se dedujo del análisis del espectro DMA correspondiente (Fig. 1).

25 Como resulta obvio a partir de la Fig. 1, al representar tan δ frente a la temperatura (en °C), el máximo observado se forma muy ancho y se extiende sobre un intervalo de temperaturas muy ancho.

Por contra, la Fig. 2 muestra un diagrama correspondiente a un ejemplo comparativo que se ha preparado con una mezcla de polioles que presenta un Mw medio de aproximadamente 700 g/mol. En el caso del máximo que se puede observar para tan δ , éste tiene una forma aguda y se extiende sobre un intervalo de temperatura en esencia más estrecho que en el ejemplo según la invención.

30

REIVINDICACIONES

1. Composición de polioléter para la preparación de espumas de poliuretano, que comprende:
 - 5 (a) un polioléter con una funcionalidad hidroxilo de 2, un índice de OH en un intervalo de 50 a 65 mg de KOH/g y un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo del 40 al 80 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que presenta un contenido de OP en una cantidad del 45 al 55 % en peso y un contenido de OE en una cantidad del 40 al 55 % en peso;
 - 10 (b) una dispersión de un polímero en un polioléter, encontrándose el índice de OH de la dispersión en un intervalo de 10 a 30 mg de KOH/g y presentando el polioléter una funcionalidad hidroxilo de 3, un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo del 70 al 90 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, un contenido de OP en una cantidad del 70 al 90 % en peso y un contenido de OE en una cantidad del 10 al 30 % en peso;
 - 15 (c) un polioléter con una funcionalidad hidroxilo de 3, un índice de OH en un intervalo de 220 a 290 mg de KOH/g y un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo de al menos el 90 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que presenta un contenido de OP en una cantidad de hasta el 2 % en peso y un contenido de OE en una cantidad de al menos el 75 % en peso;
 - (d) un polioléter con una funcionalidad hidroxilo de 2, un índice de OH en un intervalo de 50 a 70 mg de KOH/g y un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en un intervalo del 0 al 3 % con relación a la cantidad total de grupos hidroxilo primarios y secundarios, que presenta un contenido de OP en una cantidad de al menos el 95 % en peso y un contenido de OE en una cantidad de hasta el 3 % en peso;
- 20 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el porcentaje del componente (a) en la composición de polioléter se encuentra en una cantidad del 40 al 60 % en peso.
3. Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada porque** el porcentaje del componente (b) en la composición de polioléter se encuentra en una cantidad del 10 al 30 % en peso.
- 25 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el porcentaje del componente (c) en la composición de polioléter se encuentra en una cantidad del 5 al 20 % en peso.
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el porcentaje del componente (d) en la composición de polioléter se encuentra en una cantidad del 10 al 30 % en peso.
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el polímero dispersado en el componente (b) es un polímero de estireno y acrilonitrilo.
- 30 7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada porque** el porcentaje de acrilonitrilo en el polímero de estireno y acrilonitrilo se encuentra en una cantidad del 30 al 40 % en peso.
8. Composición según una de las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizada porque** el porcentaje del polioléter en la dispersión se encuentra en una cantidad del 50 al 65 % en peso.
- 35 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el porcentaje de grupos hidroxilo primarios en el componente (a) se encuentra en una cantidad del 50 al 70 % con respecto al número total de grupos hidroxilo primarios y secundarios.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el polioléter del componente (a) deriva de propilenglicol como molécula iniciadora.
- 40 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** el polioléter del componente (b) deriva de glicerina como molécula iniciadora.
12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el polioléter del componente (c) deriva de trimetilolpropano como molécula iniciadora.
13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** el polioléter del componente (d) deriva de propilenglicol como molécula iniciadora.
- 45 14. Procedimiento para la preparación de una espuma viscoelástica, **caracterizado porque** se hace reaccionar
 - A) un componente poliisocianato
 - B) una composición de polioléter según una de las reivindicaciones 1 a 13,
 - C) dado el caso agua, uno o varios catalizadores

con la adición de, dado el caso, otros coadyuvantes, cargas y/o agentes expansores.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la cantidad de componente poliisocianato se elige de modo que el índice de isocianato se encuentre en un intervalo de 70 a 110, preferentemente en un intervalo de 80 a 100.
- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizado porque** se usa un componente poliisocianato obtenido mediante prepolimerización.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** se usa una composición de poliéter según una de las reivindicaciones 1 a 13 en la prepolimerización.
- 10 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado porque** como componente poliisocianato se usa MDI con un contenido de monómeros en una cantidad del 75 al 85 % en peso.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque** se usa un componente poliisocianato cuyo porcentaje de isómero 2,4' de MDI en el porcentaje de monómeros se encuentra en una cantidad del 8 al 35 % en peso, preferentemente en una cantidad del 15 al 25 % en peso.
20. Espuma viscoelástica obtenida según una de las reivindicaciones 14 a 19.
- 15 21. Cuerpo moldeado que comprende la espuma viscoelástica según la reivindicación 20.
22. Placa de espuma viscoelástica según la reivindicación 20.
23. Uso de un cuerpo moldeado según la reivindicación 21 en colchones, almohadas, fundas de asientos, suelas de zapatos, tapones para los oídos, ropas protectoras, equipos de protección o aislantes de sonido.
- 20 24. Uso de placas (cortadas) de espuma según la reivindicación 22 en colchones, almohadas, fundas de asientos, suelas de zapatos, tapones para los oídos, ropas protectoras, equipos de protección o aislantes de sonido.

MBM 306-36, barrido de T

FIG. 1

