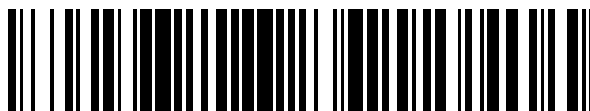


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 616**

51 Int. Cl.:
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09783366 .9**
96 Fecha de presentación: **24.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2331597**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de espuma de poliuretano flexible y resiliente y la espuma resultante**

30 Prioridad:
24.09.2008 EP 08165021

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
RECTICEL (100.0%)
Olympiadenlaan 2
1140 Brussel (Evere), BE

72 Inventor/es:
MORTELMANS, RUDI y
RAMAN, KOEN

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 616 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de espuma de poliuretano flexible y resiliente y la espuma resultante

La presente invención se refiere a la preparación de espuma de poliuretano flexible que tiene una densidad de 30 a 70 kg/m³, una resiliencia, medida de acuerdo con la norma ASTM D 3574 H, mayor de 40%, una dureza ILD al 40%, medida de acuerdo con la norma ISO 2439 B, de 75 a 250 N, haciendo reaccionar al menos un poliisocianato que

- 5 tiene al menos dos grupos isocianato con compuestos líquidos que tienen al menos dos grupos reactivos con isocianato y al menos uno de los cuales contiene uno o más polímeros sólidos dispersados de forma estable en una cantidad de 2,5 a 35 partes por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato.
- 10 Dicha espuma de poliuretano flexible es ampliamente usada para asientos, camas (colchones) y diversos artículos debido a las propiedades de amortiguamiento de la espuma. La espuma flexible y resiliente se prepara haciendo reaccionar una composición de poliisocianato con una composición de polioliol en presencia de un agente de expansión tal como agua, un tensioactivo y un catalizador tal como amina y un compuesto de estaño. El agua, el agente de expansión, reacciona con el poliisocianato y libera dióxido de carbono que actúa como gas de expansión.
- 15 Al mismo tiempo, se forma poliurea y se acumula en la estructura de espuma.

Para aplicaciones de asientos (tanto para interiores de automóviles como para mobiliario) y de camas, la espuma de poliuretano flexible debe presentar ciertas propiedades para soportar carga. Esta tendrá una dureza (ILD al 40%) en el intervalo de 75 N a 250 N, y preferentemente de 90 N a 200 N. Las espumas resilientes, o las denominadas espumas de alta resiliencia (HR), con tales durezas elevadas se producen con frecuencia con el uso de los denominados polioles poliméricos.

- 20 Los polioles poliméricos son dispersiones de un polímero sólido en una fase de polioliol líquida. El polímero dispersado puede ser un polímero de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, una resina epoxídica, un poliuretano o una poliurea. De estos, los usados más corrientemente son dispersiones de polímeros y copolímeros de estireno y/o acrilonitrilo (los denominados polioles SAN), dispersiones de poliurea (los denominados polioles PHD) y dispersiones de poliurea-poliuretano (los denominados polioles PIPA). La dureza de la espuma se puede controlar aumentando o reduciendo el contenido en sólidos del polioliol polimérico.
- 25

Como se divulga en el documento EP 0 731 120, un inconveniente de los polioles poliméricos es que éstos disminuyen la elasticidad o resiliencia de la espuma producida y, en especial, también de la durabilidad de la misma. Esto conduce a diversos problemas. Por ejemplo, el grosor de una cama o de un cojín de un vehículo disminuirá en el transcurso de su uso. En particular, con los cojines para vehículos, conducir el vehículo durante largo tiempo disminuirá el grosor de diseño y la dureza del mismo, reduciendo la posición prescrita del conductor, reduciendo el campo de visión del conductor y disminuyendo así la seguridad del conductor y el confort de conducción.

- 30 Un parámetro importante para evaluar la durabilidad es la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad. Esta propiedad se refiere a la deformación permanente por compresión en condiciones de alta temperatura y humedad, debido a la plastificación del polímero de poliuretano por el agua absorbida, o por cambios en la estructura del polímero debidos a hidrólisis, o a reacción de grupos isocianato sin reaccionar con agua atmosférica, y a ruptura de los enlaces de hidrógeno entre uniones polares en la cadena principal del polímero. La deformación permanente por compresión en condiciones de humedad (WCS) se mide determinando la pérdida de peso de una muestra de espuma, después de que esta ha sido comprimida hasta un cierto grado durante varias horas y a una elevada temperatura y una elevada humedad relativa. La deformación permanente por compresión será preferentemente lo más baja posible, por ejemplo, menor de 5% o incluso menor de 2,5% cuando se determina de acuerdo con el estricto procedimiento de ensayo de Renault 1637. La WCS en particular es un importante criterio de calidad para espumas de alta resiliencia cuando se usan como colchones y como materiales para tapicería. Es conocido que la WCS de espumas comerciales de HR elaboradas a partir de un polioliol polimérico que contiene una
- 35 cantidad considerable de polímero sólido es por lo general alta, en la práctica aproximadamente del 1% para espumas típicas de alta resiliencia, tal como la B37130 disponible de Recticel. Sin embargo, también existen espumas de alta resiliencia con WCS mucho mayores, por ejemplo, espumas de alta resiliencia divulgadas en el documento EP 0 449 609 que tienen una WCS en el intervalo de 90 a 100% (medida por el procedimiento de ensayo de Renault).
- 40
- 45

- 50 Se conocen por la técnica anterior varios intentos por mejorar la WCS de espumas flexibles elaboradas con polioles poliméricos que contienen una cantidad considerable de polímero sólido.

Con el fin de reducir la deformación permanente por compresión de una espuma de poliuretano preparada con un polioliol polimérico, el documento US 6 087 410 divulga, por ejemplo, añadir un aditivo para mejorar la compresión en condiciones de humedad que consiste en un aducto rico en óxido de etileno que tiene un contenido de óxido de etileno mayor de 50%, una funcionalidad de 3 a 8 y un índice de hidroxilo de 200 a 800 mg KOH/g (es decir, un peso equivalente de 70 a 280). Este aducto de bajo peso molecular se añade en una cantidad de 0,5 a 10% en peso de la composición de polioliol. A pesar de esta cantidad de aducto de reticulación, las espumas de poliuretano producidas todavía tendrán una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad muy alta (mayor de 20%). Por otro lado, una desventaja del uso de tales aductos de reticulación es que estos reducen las propiedades

- 55

mecánicas tales como alargamiento y resistencia al desgarro de la espuma flexible.

El documento EP 0 367 283 divulga el uso de un aditivo de mejora de la deformación permanente en condiciones de humedad que comprende un aducto de óxido de etileno de peso molecular relativamente bajo que tiene una funcionalidad de 2 a 3, para reducir la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad sin reducir de forma significativa los valores de alargamiento y capacidad de soportar cargas. La formulación contiene un polioliol polimérico para controlar las propiedades para soportar cargas de la espuma. El aditivo de mejora de la deformación permanente se usa en una cantidad de 1 a 6 partes por cien partes de polioliol. A pesar de la adición de este aditivo de mejora de la deformación permanente por compresión, la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad de las espumas obtenidas todavía es mayor del 10%.

El documento US 4 929 646 no divulga propiedades de deformación permanente por compresión en condiciones de humedad pero divulga el uso de un poliéter polioliol rico en EO que contiene al menos 50% en peso de unidades de oxietileno (unidades de EO) y que tiene una alta funcionalidad (funcionalidad de al menos 4) y un alto peso molecular para producir espuma de poliuretano flexible. Este poliéter polioliol se usa en combinación con un polioliol polimérico y está destinado a conseguir una espuma de célula abierta que, además, está reblandecida por el poliéter polioliol rico en EO. Para conseguir este efecto de reblandecimiento, el poliéter polioliol rico en EO se usa de nuevo en una cantidad relativamente pequeña de 0,1 a 10 partes por cien partes del otro compuesto de polioliol.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento que permita preparar espumas de poliuretano flexibles y resilientes, que tengan una densidad de 30 a 70 kg/m³, una dureza ILD al 40% de 75 a 250 N, y una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, medida de acuerdo con Renault 1637, que es menor de 5% y, preferentemente, incluso menor de 2,5 %.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad de la espuma de poliuretano flexible se reduce hasta un valor menor que 5%, preferiblemente a un valor de menos de 2,5% (medido de acuerdo con Renault 1637), a pesar del hecho de que los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato contienen una cantidad considerable de polímero sólido dispersado en los mismos, incluyendo en dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, por 100 partes de los mismos:

- a) 50 a 80 partes de uno o más polioles de polioxialquileno que tienen un contenido en unidades de oxietileno de al menos 40% en peso de las unidades de oxialquileno del polioliol de polioxialquileno, un índice de hidroxilo de 20 a 100, preferentemente de 20 a 60, y una funcionalidad nominal de 2 a 4;
- b) 20 a 50 partes de uno o más polioles de polioxialquileno adicionales que no contienen unidades de oxietileno, o que tienen un contenido en unidades de oxietileno menor de 40% en peso de las unidades de oxialquileno del polioliol de polioxialquileno adicional, y que tienen un índice de hidroxilo de 20 a 100, preferentemente de 20 a 60, y una funcionalidad nominal de 2 a 4.

Comparado con la técnica anterior en la que se preparan espumas de poliuretano resilientes con un polioliol polimérico que contiene una cantidad considerable de polímero dispersado, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una cantidad mucho mayor de un polioliol con un alto contenido en unidades de oxietileno (polioliol tipo a). A pesar de los efectos de reblandecimiento de dicho polioliol rico en EO, se encontró que todavía podía conseguirse la dureza de la espuma requerida sin tener que usar cantidades excesivas de polioliol polimérico. Además, se encontró de forma bastante sorprendente que las grandes cantidades del polioliol rico en EO, que tiene la funcionalidad y el índice de hidroxilo descritos, permiten producir espumas flexibles y resilientes con deformaciones permanentes por compresión en condiciones de humedad muy bajas, es decir, deformaciones permanentes por compresión menores de 5% o menores de 2,5% o incluso menores de 1%. De hecho, es de esperar que tales cantidades elevadas de polioliol rico en EO disminuyan las propiedades de envejecimiento en ambiente húmedo, debido a su naturaleza hidrófila. Una ventaja adicional del polioliol rico en EO es que se consigue una espuma de célula cerrada de modo que no se requiere etapa de trituración o de reticulación adicional y, de este modo, se evita la posible contracción de la espuma en la fase de enfriamiento.

El documento US 2003/0087977 divulga un procedimiento con prepolímero para la preparación de una espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia en la que se usa un polioliol rico en EO en combinación con uno o más polioles que contienen menos EO. El documento US 2003/0087977 divulga además que el polioliol o polioles pueden contener material dispersado. Sin embargo, solo en un ejemplo, a saber, el Ejemplo 2, se usó un polioliol polimérico. En este ejemplo, se produjo una espuma de poliuretano con la densidad más alta y esto solo con una cantidad muy pequeña de polioliol polimérico (aproximadamente 1,8 partes de polímero sólido por 100 g de polioles líquidos). Aunque se proporcionan las deformaciones permanentes por compresión en condiciones de humedad para algunos de los otros ejemplos, para este ejemplo no se proporciona la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad. Sabiendo que una mayor densidad de espuma da lugar a una menor deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, mientras que una mayor cantidad de polímero sólido da lugar a una mayor deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, es evidente para un experto en la técnica que en el ejemplo con el polioliol polimérico solo se usó una pequeña cantidad de polímero sólido en combinación con una elevada densidad de espuma para mantener suficientemente baja la deformación permanente por compresión en

condiciones de humedad. Un experto en la técnica al encontrarse con el problema de producir una espuma de poliuretano con una baja deformación permanente por compresión en condiciones de humedad no aumentaría así la cantidad de polioliol polimérico usada en el Ejemplo 2 del documento US 2003/0087977. Sin embargo, de acuerdo con la invención se ha encontrado de forma bastante sorprendente que se puede mantener muy baja la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad de espumas de poliuretano flexibles elaboradas con una cantidad considerable de polioliol polimérico, a pesar de la presencia del polímero sólido, usando una cantidad bastante alta de polioliol rico en EO.

En una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato comprenden, por 100 partes de los mismos, al menos 5 partes, preferentemente al menos 10 partes, de dicho al menos polímero sólido dispersado de forma estable.

Tales cantidades más altas de polímero sólido permiten conseguir mayor dureza (espumas más rígidas) sin tener que usar agentes de reticulación que disminuyen las propiedades mecánicas tales como resistencia al desgarro y alargamiento. Por otro lado, se encontró que incluso con tales cantidades elevadas de polímero sólido, la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad de la espuma se podía mantener muy baja.

Preferentemente, los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato no comprenden agentes de reticulación/extendedores que tengan un índice de hidroxilo mayor de 100 o, por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, menos de 5 partes, preferentemente, menos de 2,5 partes de dichos agentes de reticulación/extendedores.

Los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato no comprenden en particular alcanolaminas que tengan un índice de hidroxilo mayor de 100 o, por 100 partes de dichos compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato, menos de 1 parte, preferentemente, menos de 0,5 partes, de dichas alcanolaminas. Como se describe en el documento US 2003/0036578, las alcanolaminas provocan una reducción de la rigidez de la espuma no deseada y conducen a una menor estabilidad de la espuma debido a la acción del calor y la humedad, es decir, en particular conducen a una peor deformación permanente por compresión en condiciones de humedad. El documento US 5 011 908 divulga además que se requiere una cantidad bastante específica de dietanolamina (DEOA) para la producción de espuma en bloques de alta resiliencia (HR). El límite inferior de DEOA se caracteriza por un exceso de sedimentos o colapso mientras que, en el límite superior, la espuma presentará contracción. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, de forma sorprendente no se requirió el uso de alcanolaminas debido a las altas cantidades de polioliol rico en EO o polioles que se usan en la misma en combinación con el polioliol polimérico.

La invención también se refiere a una espuma de poliuretano flexible y resiliente obtenida por el procedimiento de acuerdo con la invención y que tiene una densidad de 30 a 70 kg/m³, una resiliencia, medida de acuerdo con la norma ASTM D 3574 H, mayor de 40%, una dureza ILD al 40%, medida de acuerdo con la norma ISO 2439 B de 75 a 250 N y una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, medida de acuerdo con Renault 1637, menor de 5%.

Otras particularidades y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de algunas realizaciones particulares del procedimiento y de la espuma de poliuretano obtenida de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano flexible y resiliente que tiene una densidad de 30 a 70 kg/m³, y preferentemente de 38 a 50 kg/m³. El término "espuma flexible" indica una espuma que tiene una dureza ILD al 40% de 75 a 250 N. Esta espuma es diferente de las espumas blandas o superblandas, que tienen una menor dureza ILD al 40%, y de las espumas rígidas que tienen una mayor dureza ILD al 40%. La espuma de poliuretano de acuerdo con la invención es adecuada en particular para aplicaciones de asientos y de camas y tiene preferentemente una dureza ILD al 40% de 90 a 200 N. Una característica importante de dicha espuma es su durabilidad, más en particular, su deformación permanente por compresión en condiciones de humedad. La espuma preparada de acuerdo con la presente invención tendrá una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, medida de acuerdo con Renault 1637, menor de 5%, preferentemente, menor de 2,5%. El término "espuma resiliente" indica una espuma que tiene una resiliencia o rebote de la bola, medida de acuerdo con la norma ASTM D 3574 H, mayor de 40%, y preferentemente mayor de 50%. La espuma de poliuretano es, más preferentemente, una espuma de alta resiliencia (HR), teniendo una resiliencia mayor de 55%. Las espumas resilientes, incluyendo las denominadas espumas de poliuretano convencionales y las espumas de poliuretano de alta resiliencia, son una clase de espumas que se distinguen claramente de las denominadas espumas viscoelásticas. Estas espumas viscoelásticas tienen valores de resiliencia que son considerablemente menores de 40%, y normalmente incluso menores de 15%.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende la etapa de preparar una formulación de espuma a partir de al menos un compuesto de poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato, uno o más compuestos líquidos (es decir, compuestos que son líquidos a 18 °C) que tienen al menos dos grupos reactivos con isocianato, agua, un catalizador y un tensioactivo, y la etapa de dejar espumar y curar la formulación de espuma. Al menos uno de los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato contiene uno o más polímeros sólidos (es decir, polímeros que son sólidos a 50 °C) dispersados de forma estable en los mismo en una cantidad de 2,5 a 35

partes por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato. Junto con el equipo de mezcla convencional se pueden usar las técnicas conocidas de espumación en un paso o "one-shot", de semiprepolímero o de prepolímero completo y las espumas se pueden producir en la forma de bloques, piezas moldeadas y similares. Cuando se emplean las técnicas de prepolímero, cada uno de los diferentes compuestos de poliol solo o mezclado se puede usar para que reaccione previamente con el compuesto de poliisocianato. Las cantidades indicadas son en dicho caso calculadas en base al poliol o polioles en el prepolímero y el poliol o polioles en el resto de la composición reactiva con isocianato. En la técnica en un paso, la composición reactiva con isocianato se hace reaccionar con el componente isocianato de forma simultánea con el resto de componentes, en particular, con el agua como agente de expansión.

La composición de poliisocianato comprende normalmente solo uno, aunque puede comprender más de un compuesto de poliisocianato (=poliisocianatos). Poliisocianatos orgánicos que se usan de forma convencional en la preparación de espumas de poliuretano flexibles incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y arilalifáticos, así como poliisocianatos aromáticos tales como TDI (diisocianato de tolueno), MDI (diisocianato de difenilmetano) y MDI bruto o polimérico comerciales.

El MDI polimérico puede contener al menos 70% en peso de MDI puro (isómero 4,4' o mezcla de isómeros) y hasta 30% en peso del denominado MDI polimérico que contiene de 25 a 65% en peso de diisocianatos, siendo el resto en su mayoría poliisocianatos de polimetileno polifenileno que tienen funcionalidades isocianato mayores de 2. También se pueden usar mezclas de composiciones de MDI puro y MDI polimérico que contienen mayores proporciones (hasta 100%) de dichos poliisocianatos de mayor funcionalidad.

También son útiles los isocianatos modificados. Tales isocianatos se preparan de forma general mediante la reacción de un isocianato comercial, por ejemplo, TDI o MDI, con un diol o amina de bajo peso molecular. También se pueden preparar isocianatos modificados mediante la reacción del isocianato con ellos mismos, produciendo isocianatos que contienen uniones alofanato, uretonimina, carbodiimida o isocianurato. Por ejemplo, en el documento EP-A-0 103 996 se han descrito formas modificadas de MDI que incluyen dispersiones de poliurea en MDI.

Con el fin de permitir conseguir una espuma de poliuretano flexible y resiliente con la dureza ILD al 40% requerida de 75 a 250 N, y preferentemente de 90 a 200 N, se dispersa de forma estable al menos un polímero sólido en uno o más polioles líquidos y esto se hace en una cantidad de 2,5 a 35 partes por 100 partes de compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato. Preferentemente, se dispersan de forma estable en uno o más de los polioles al menos 5 partes, más preferentemente al menos 10 partes de al menos un polímero sólido, por 100 partes de los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato.

La producción de polímeros dispersados de forma estable en polioles para preparar polioles poliméricos se conoce en la técnica. Las patentes básicas en el campo son los documentos US 3 383 351 y US 3 304 273. Tales composiciones se pueden producir polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un poliol en presencia de un catalizador de radicales libres para formar una dispersión estable de partículas poliméricas en el poliol. Estas composiciones de poliol polimérico tienen la valiosa propiedad de impartir a las espumas de poliuretano producidas a partir de las mismas propiedades para soportar cargas que son proporcionadas por los polioles no modificados correspondientes. También se incluyen polioles como los que se enseñan en los documentos US 3 325 421 y US 4 374 209.

En la preparación del poliol polimérico se pueden utilizar una amplia diversidad de monómeros. En las patentes de la técnica anterior se divulgan numerosos monómeros etilénicamente insaturados y también se pueden utilizar polímeros en suspensión de poliurea y poliuretano. Monómeros ejemplo incluyen estireno y sus derivados tales como parametilestireno, acrilatos, metacrilatos tales como metacrilato de metilo, acrilonitrilo y otros derivados de nitrilo tales como metacrilonitrilo y similares. También se puede emplear cloruro de vinilideno. Las mezclas de monómeros preferentes usadas para preparar el poliol polimérico son mezclas de acrilonitrilo y estireno (polioles SAN) o acrilonitrilo, estireno y cloruro de vinilideno.

Los polioles poliméricos, tales como los polioles SAN preferentes, están disponibles fácilmente en el mercado con contenidos en sólidos variables. Si este contenido en sólidos es demasiado alto, se puede reducir fácilmente mezclando el poliol polimérico con otro poliol que no contenga un polímero dispersado.

El polímero sólido puede contener algunos grupos reactivos con isocianato. Sin embargo, incluso en este caso, la cantidad de polímero sólido no está incluida en la cantidad de los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato puesto que el polímero sólido no es líquido.

Un inconveniente de la cantidad relativamente alta de polímero sólido es que esto tiene un efecto negativo sobre la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad. Para permitir poder conseguir una espuma de poliuretano que tenga una baja deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, en particular, una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, medida de acuerdo con Renault 1637 menor de 5%, preferentemente menor de 2,5% y, más preferentemente, menor de 1%, los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato incluyen, por 100 partes en peso de los mismos (sin incluir el agua y el polímero dispersado):

- a) 50 a 80 partes de uno o más polioles de polioxialquileno que tienen un contenido en unidades de oxietileno de al menos 40% en peso de las unidades de oxialquileno del poliol de polioxialquileno, un índice de hidroxilo de 20 a 100, preferentemente de 20 a 60, y una funcionalidad nominal de 2 a 4; y
- b) 20 a 50 partes de uno o más polioles de polioxialquileno adicionales que no contienen unidades de oxietileno, o que tienen un contenido en unidades de oxietileno menor de 40% en peso de las unidades de oxialquileno del poliol de polioxialquileno adicional, y que tienen un índice de hidroxilo de 20 a 100, preferentemente de 20 a 60, y una funcionalidad nominal de 2 a 4.

El término "funcionalidad nominal" se usa en el presente documento para indicar la funcionalidad (número de grupos hidroxilo por molécula) del poliol, suponiendo que la funcionalidad del poliol de polioxialquileno es igual a la funcionalidad (=número de átomos de hidrógeno activos por molécula) del iniciador usado en su preparación, aunque en la práctica normalmente será algo menor debido a cierto grado de insaturación terminal. Cuando se usan dos o más iniciadores de modo que se obtiene una mezcla de polioles de polioxialquileno, cada uno de los diferentes polioles de esta mezcla se debe considerar como un poliol separado (compuesto reactivo con isocianato). El iniciador puede ser, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano o dietilentriamina.

Las partes y porcentajes citados en la presente memoria descriptiva están todos en peso.

El término "índice de hidroxilo" indica el número de miligramos de KOH que son equivalentes a un gramo de muestra de poliol de modo que el peso equivalente del polio = $56100 / \text{índice de hidroxilo}$.

Los polioles de polioxialquileno de tipo a que tienen un contenido en unidades de oxietileno de al menos 40% en peso, es decir, poliol o polioles ricos en EO, se usan preferentemente en una cantidad de al menos 55 partes, más preferentemente, en una cantidad de al menos 60 partes y, lo más preferentemente, en una cantidad de al menos 65 partes por 100 partes de los compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato. Preferentemente, estos se usan en una cantidad menor de 75 partes por 100 partes de los compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato considerando las mejores propiedades mecánicas que pueden conseguirse y considerando también el mantener una buena procesabilidad.

Debido a la alta cantidad de poliol o polioles ricos en EO, la espuma flexible obtenida es una espuma de célula totalmente abierta. Dicha espuma no se contrae después de su producción y no requiere una etapa aparte de trituración o reticulación, como normalmente se requiere con las espumas de poliuretano HR convencionales. El poliol o polioles ricos en EO tienen preferentemente un contenido en unidades de oxietileno de al menos 50% en peso, más preferentemente, de al menos 60% en peso y, lo más preferentemente, de al menos 70% en peso, de las unidades de oxialquileno del poliol de polioxialquileno. De forma ventajosa, el poliol o polioles ricos en EO tienen un contenido en unidades de oxietileno menor de 90% en peso, preferentemente, menor de 85% en peso, y más preferentemente, menor de 80% en peso, de las unidades de oxialquileno del poliol de polioxialquileno.

Además de las unidades de oxietileno, las cadenas de oxialquileno comprenden normalmente unidades de oxipropileno. Una porción del óxido de etileno (en particular menos de 25% de unidades de oxialquileno) se puede usar para terminar el extremo de las cadenas de oxialquileno de modo que el poliol tenga un contenido en hidroxilo primario mayor, por ejemplo, un contenido en OH primario mayor de 50%. De este modo, el poliol es más reactivo hacia los isocianatos. La parte restante de las unidades de oxietileno se distribuirá sobre la cadena de oxialquileno y esto será preferentemente al azar.

Los compuestos reactivos con isocianato pueden contener, además del poliol o polioles ricos en EO del tipo a y del otro poliol o polioles de tipo b (que tienen un menor contenido en EO), otros compuestos que tienen un peso equivalente relativamente grande, más particularmente, un peso equivalente mayor de 561 (=56100/100). Estos compuestos incluyen, por ejemplo, poliésteres que contienen grupos hidroxilo primarios y secundarios o también poliaminas. Sin embargo, los compuestos reactivos con isocianato comprenden, preferentemente, por 100 partes, al menos 85 partes, más preferentemente, al menos 95 partes, del poliol o polioles ricos en EO de tipo a y del poliol o polioles adicionales de tipo b (que son poliéter polioles).

Los compuestos reactivos con isocianato también pueden contener agentes de reticulación/extendedores que tienen un índice de hidroxilo mayor de 100 (es decir, un peso equivalente menor de 561). Sin embargo, en el procedimiento de acuerdo con la invención estos agentes de reticulación/extendedores no se requieren y, a la vista de sus efectos indeseados sobre las propiedades de la espuma (peores propiedades mecánicas), estos preferentemente no se usan o se usan solo en pequeñas cantidades, es decir, en una cantidad total menor de 5 partes, preferentemente menor de 2,5 partes, por 100 partes de los compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato. Los agentes de reticulación/extendedores también pueden comprender alcanolaminas. Sin embargo, estas alcanolaminas reducen la rigidez de la espuma y aumentan también la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad de la misma. En el procedimiento de acuerdo con la invención, estas alcanolaminas preferentemente no se usan y, si se usan, solo en cantidades muy pequeñas menores de 1 parte, preferentemente, menores de 0,5 partes por 100 partes de los compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato.

Por el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden producir espumas que tienen una resistencia al desgarro, medida de acuerdo con la norma ASTM D3574 F, mayor de 1 N/cm, un alargamiento, medido de acuerdo

con la norma EN ISO 1798, mayor de 100 %, y una resistencia a la tracción, medida de acuerdo con la norma EN ISO 1798, mayor de 50 kPa, preferentemente mayor de 70 kPa.

- 5 El agente espumante preferente para uso en el procedimiento de la invención es agua, opcionalmente en combinación con un agente de expansión físico, por ejemplo, un compuesto organofluorado de bajo punto de ebullición. Como es conocido por un experto en la técnica, la cantidad de agente espumante puede variarse con el fin de conseguir la densidad de espuma deseada. Preferentemente, el único agente espumante es agua. El índice de isocianato (índice de NCO) del sistema de reacción puede variar de 80 a 120, aunque preferentemente es mayor de 90 y, más preferentemente, mayor de 100. Un mayor índice de isocianato puede ayudar a conseguir una mayor dureza de la espuma.
- 10 La formulación de espuma puede contener uno o más de los aditivos convencionales para formulaciones de espuma de poliuretano. Tales aditivos incluyen catalizadores, por ejemplo, aminas terciarias y compuestos de estaño, tensioactivos y estabilizadores de la espuma, por ejemplo, copolímeros de siloxano-oxialquileo, retardadores de la llama, cargas orgánicas e inorgánicas, pigmentos, agentes para suprimir el denominado efecto de ebullición de la espuma tales como poldimetilsiloxanos, y agentes de desmoldeo interno para aplicaciones de moldeo.
- 15 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes están en peso.

Ejemplos

Descripción de los compuestos usados en los ejemplos:

- 20 Poliol 1: un poliol de polioxialquileo que tiene un contenido en oxietileno de 70-75 %, un índice de OH de 34 y una funcionalidad de 3.
- Poliol 2: un poliol de carga SAN, que comprende una dispersión preparada a partir de un poliol de polioxialquileo injertado con 25% en peso de estireno y acrilonitrilo, y que tiene un contenido en oxietileno menor de 20%, un índice de OH de 28 y una funcionalidad de 3.
- 25 Poliol 3: un poliol de carga SAN, que comprende una dispersión preparada a partir de un poliol base de polioxialquileo injertado con 44% en peso de partículas de polímero de estireno/acrilonitrilo, y que tiene un contenido en oxietileno menor de 15%, un índice de OH de 34 y una funcionalidad de 3.
- Poliol 4: un poliol de polioxialquileo que tiene un contenido en oxietileno menor de 15%, un índice de OH de 48 y una funcionalidad de 3.

Preparación de las muestras de espuma:

- 30 Se prepararon las espumas de PU de los ejemplos 1 a 11 en un procedimiento de espumación en un paso mezclando los componentes que se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 usando una máquina de espuma en bloques que tenía un cabezal de mezcla de alta presión, y dispensando la mezcla de espumación resultante y dejándola crecer y curar.
- 35 Después de un tiempo de curado suficiente, las espumas producidas se sometieron a las medidas de las propiedades mecánicas. Los resultados de estos ensayos se presentan también en las Tablas 1 y 2. Los procedimientos usados para medir las propiedades mecánicas se presentan en la Tabla 3.
- 40 De acuerdo con el procedimiento de Renault 1637 para determinar la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, la muestra de espuma de aproximadamente 5 cm se comprime al 70% durante 22 horas a una temperatura de 50 °C y una humedad relativa del 95 %. Después de un tiempo de recuperación de 15 minutos, la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$WCS(\%) = \frac{H_0 - H_1}{H_0 - H_2} * 100$$

en la que

H_0 es el grosor inicial de la muestra de espuma,

- 45 H_1 es el grosor de la muestra de espuma de la espuma recuperada después de la compresión (después de un tiempo de recuperación de 15 minutos), y

H_2 es el grosor del separador (15 mm), es decir, el grosor de la muestra de espuma durante la compresión.

En la técnica anterior, se usan con frecuencia otros procedimientos para determinar la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, por ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la norma ISO 13362, pero estos procedimientos dan como resultado valores de deformación permanente por compresión en condiciones de

ES 2 391 616 T3

humedad sustancialmente menores (debido al hecho de que se mide la pérdida de altura después de un tiempo de recuperación largo de por ejemplo 30 minutos y/o expresando la pérdida de altura como porcentaje de la altura inicial).

- 5 La resistencia al aire de la muestra de espuma se mide colocando un flujo de aire específico (15,2 l/min - 23 °C - 101,3 kPa de presión de alimentación) a través de un tubo de 8 mm, que está montado en una base de medida de 10 cm de diámetro, que se coloca en la parte superior de una muestra de espuma. La resistencia al aire se mide como la contrapresión (hPa) a través de un indicador de presión digital en hPa, y se expresa como cm de columna de agua (1 hPa = 1 cm de columna de agua). De acuerdo con este procedimiento, las espumas de célula abierta tienen una resistencia al aire de < 15 cm de columna de agua, mientras que las espumas típicas de HR tienen una resistencia al aire de > 30 cm de columna de agua, debido a su estructura fundamentalmente de célula cerrada.
- 10

Tabla 1

EJEMPLO	1	2	3	4	5
COMPOSICIÓN (partes en peso)					
Poliol 1	75	60	60	70	60
Poliol 2	25	40	-	-	-
Poliol 3	-	-	40	30	30
Poliol 4	-	-	-	-	10
Agua	2	2,05	2	2	2
TDI 80/20	29	26,5	29	28,3	27,1
Teda Dabco CO33LV	0,87	0,93	0,9	0,9	0,5
Tegostab B 4900	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Octoato estannoso	-	-	-	-	0,075
Índice de NCO	112	102,5	112	112	104
COMPOSICIÓN DE POLIOL RECALCULADA					
a) Partes de polioliol rico en EO en 100 partes de polioliol (sin sólidos)	80	67	73	81	69
b) Partes de otros polioliols en 100 partes de polioliol (sin sólidos)	20	33	27	19	31
c) Partes de sólidos en 100 partes de polioliol (sin sólidos)	6,7	11,1	21,4	15,2	15,2
PROPIEDADES MECÁNICAS					
Densidad (kg/m ³)	41,9	43,8	43,7	42,4	42,6
Dureza ILD al 40% (N)	113	92	179	156	97
Factor SAG	2	2,4	2,4	1,9	2,4
Dureza CLD (40%) (kPa)	2,8	-	4,5	3,8	-
Resistencia al aire	1,7-2,2	3-3,8	4,5-5,2	3,2-4,5	7-10
Resistencia al desgarro (N/cm)	1	2,8	1,2	0,7	3
Resistencia a la tracción (kPa)	57	96	68	57	95
Alargamiento (%)	136	210	85	91	258
Deformación permanente por compresión en condiciones de humedad (%)	0	0,4	0	0	0,6
Resiliencia (%)	57	60	49	51	51
Fatiga dinámica					
pérdida de peso (%)	0,9	0,9	1,5	1,5	1,2
pérdida de dureza (%)	18,9	18,1	22,3	21,7	21,3

ES 2 391 616 T3

Tabla 2

EJEMPLO	6	7	8	9	10	11 (comp.)
COMPOSICIÓN (partes en peso)						
Poliol 1	60	50	50	50	40	30
Poliol 2	-	-	-	-	-	-
Poliol 3	25	40	40	50	50	50
Poliol 4	15	10	10	-	10	20
Agua	2	2	2	2	2,1	2,1
TDI 80/20	28,8	27,1	28,6	29,4	27,3	27,5
Teda Dabco CO33LV	0,9	0,5	0,5	0,9	0,85	0,85
Tegostab B 4900	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Octoato estannoso	-	0,075	0,075	-	0,075	-
Índice de NCO	112	104	110	112	105	105
RECALCULATED COMPOSITION						
a) Partes de polioliol rico en EO en 100 partes de polioliol (sin sólidos)	67	61	61	64	51	38
b) Partes de otros polioliols en 100 partes de polioliol (sin sólidos)	33	39	39	36	49	62
c) Partes de sólidos en 100 partes de polioliol (sin sólidos)	12,4	21,4	21,4	28,2	28,2	28,2
PROPIEDADES MECÁNICAS						
Densidad (kg/m ³)	42,3	43,8	43,1	42,2	54	colapsa
Dureza ILD al 40% (N)	102	103	185	210	250	-
Factor SAG	2,4	2,6	2,3	2	2,5	-
Dureza CLD (40%) (kPa)	2,3	-	-	5,4	-	-
Resistencia al aire	2,5-2,7	5,5-7,5	14-25	8,1-19	32-36	colapsa
Resistencia al desgarro (N/cm)	1,8	1,6	1,5	1,6	2	-
Resistencia a la tracción (kPa)	79	61	85	99	103	-
Alargamiento (%)	156	137	100	104	142	-
Deformación permanente por compresión en condiciones de humedad (%)	0	1	0,6	0,4	2,9	-
Resiliencia (%)	59	49	52	51	55	-
Fatiga dinámica						
pérdida de peso (%)	1,7	1,5	2,1	1,3	-	-
pérdida de dureza (%)	18,2	24,5	19,7	21,3	-	-

Tabla 3

Propiedad	unidad	procedimiento
Densidad (kg/m ³)	kg/m ³	ISO 845
Dureza ILD al 40% (N)	N	ISO 2439B
Factor SAG		= ILD 60% / ILD 40%
Dureza CLD (40%) (kPa)	kPa	ISO 3386/1
Resistencia al aire	cm de columna de agua	procedimiento interno
Resistencia al desgarro (N/cm)	N/cm	ASTM D3574 F
Resistencia a la tracción (kPa)	kPa	EN ISO 1798
Alargamiento	%	EN ISO 1798
Resiliencia	%	ASTM D 3574 H
Deformación permanente por compresión en condiciones de humedad	%	Renault 1637 (50 °C)
Fatiga dinámica		ISO 3385
pérdida de peso	%	
pérdida de dureza	%	

5 Los ejemplos 1 a 10 se producen de acuerdo con la invención, e ilustran que, de acuerdo con esta, se pueden obtener espumas de poliuretano que tengan una buena resiliencia y una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad muy pequeña. El Ejemplo 10 muestra más particularmente que usando un polioliol rico en EO (tipo a) en una cantidad bastante baja de 50 partes por 100 partes de polioliol, se puede obtener una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad menor de 5%. El resto de ejemplos muestra que se pueden obtener valores de deformación permanente por compresión en condiciones de humedad incluso menores (menores de 1,5%) cuando se aumenta la cantidad del polioliol rico en EO de tipo a.

10 La capacidad de procesamiento de la espuma del Ejemplo 10 estuvo en el límite, puesto que se observó una menor estabilidad de la espuma (densificación de la espuma). Sin embargo, esta capacidad de procesamiento se puede mejorar usando mayores cantidades de polioliol rico en EO de tipo a.

15 Usando una cantidad de 80 partes del polioliol con alto % de EO, como se ilustra en los Ejemplos 1 y 4, se muestra que se pueden obtener espumas con dicha alta cantidad de polioliol rico en EO que todavía tengan una resistencia al desgarro y resistencia a la tracción suficientes y que tengan además una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad extremadamente baja de < 1 %. También se observó una procesabilidad y estabilidad de la espuma muy altas.

20 Con una cantidad algo menor de polioliol rico en EO, la resistencia al desgarro y la resistencia a la tracción se mejoran de modo que se usan preferentemente menos de 70 partes de polioliol rico en EO por 100 partes de polioliol, como se puede apreciar de los Ejemplos 2, 5, 6, 7, 8 y 9.

El Ejemplo 11 es un ejemplo comparativo, y muestra que usando una cantidad demasiado baja de polioliol rico en EO (es decir, menor de 50 partes por 100 partes de polioliol) ya no se puede procesar (es decir, colapsa).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano flexible que tiene una densidad de 30 a 70 kg/m³, preferentemente de 38 a 50 kg/m³, una resiliencia, medida de acuerdo con la norma ASTM D 3574 H, mayor de 40%, preferentemente mayor de 50%, una dureza ILD al 40%, medida de acuerdo con la norma ISO 2439 B, de 75 a 250 N, haciendo reaccionar al menos un poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato con compuestos líquidos que tienen al menos dos grupos reactivos con isocianato y al menos uno de los cuales contiene uno o más polímeros sólidos dispersados de forma estable en los mismos en una cantidad de 2,5 a 35 partes por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato,
- 5 caracterizado porque la deformación permanente por compresión en condiciones de humedad de la espuma de poliuretano flexible, medida de acuerdo con Renault 1637, se reduce a un valor menor de 5%, preferentemente a un valor menor de 2,5%, incluyendo en dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, por 100 partes de los mismos:
- 10 a) 50 a 80 partes de uno o más polioles de polioxialquileno que tienen un contenido en unidades de oxietileno de al menos 40% en peso de las unidades de oxialquileno del polioliol de polioxialquileno, un índice de hidroxilo de 20 a 100, preferentemente de 20 a 60, y una funcionalidad nominal de 2 a 4;
- 15 b) 20 a 50 partes de uno o más polioles de polioxialquileno adicionales que no contienen unidades de oxietileno, o que tienen un contenido en unidades de oxietileno menor de 40% en peso de las unidades de oxialquileno del polioliol del polioxialquileno adicional, y que tienen un índice de hidroxilo de 20 a 100, preferentemente de 20 a 60, y una funcionalidad nominal de 2 a 4.
- 20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de dicho polímero sólido se selecciona de una manera tal que la dureza ILD al 40% de la espuma varía de 90 a 200 N.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato contienen, por 100 partes de los mismos, al menos 5 partes, preferentemente al menos 10 partes, de dichos uno o más polímeros sólidos.
- 25 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato no comprenden agentes de reticulación/extendedores que tengan un índice de hidroxilo mayor de 100 o, por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, menos de 5 partes, preferentemente, menos de 2,5 partes, de dichos agentes de reticulación/extendedores.
- 30 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato no comprenden agentes de reticulación/diluyentes de alcanolamina que tengan un índice de hidroxilo mayor de 100 o, por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, menos de 1 parte, preferentemente, menos de 0,5 partes, de dichos agentes de reticulación/extendedores.
- 35 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato comprenden, por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, al menos 55 partes, preferentemente al menos 60 partes, más preferentemente al menos 65 partes de dichos uno o más polioles de polioxialquileno.
- 40 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato comprenden, por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, menos de 75 partes de dichos uno o más polioles de polioxialquileno.
- 45 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato comprenden, por 100 partes de dichos compuestos líquidos que contienen grupos reactivos con isocianato, al menos 85 partes, preferentemente, al menos 95 partes, de dichos uno o más polioles de polioxialquileno y dichos uno o más polioles de polioxialquileno adicionales.
- 50 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dichos uno o más polioles de polioxialquileno tienen un contenido en unidades de oxietileno de al menos 50% en peso, preferentemente de al menos 60% en peso y, más preferentemente, de al menos 70% en peso, de las unidades de oxialquileno del polioliol de polioxialquileno.
- 55 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dichos uno o más polioles de polioxialquileno tienen un contenido en unidades de oxietileno menor de 90% en peso, preferentemente menor de 85% en peso y, más preferentemente, menor de 80% en peso, de las unidades de oxialquileno del polioliol de polioxialquileno.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho poliisocianato y dichos compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato se hacen reaccionar de acuerdo con un índice de

ES 2 391 616 T3

isocianato de 80 a 120, siendo el índice de isocianato preferentemente mayor de 90 y, más preferentemente, mayor de 100.

12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha espuma de poliuretano flexible se prepara por un procedimiento en un paso.

5 **13.** Una espuma de poliuretano flexible y resiliente obtenida por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que tiene una densidad de 30 a 70 kg/m³, una resiliencia, medida de acuerdo con la norma ASTM D 3574 H, mayor de 40%, preferentemente mayor de 50%, una dureza ILD al 40%, medida de acuerdo con la norma ISO 2439 B, de 75 a 250 N, y una deformación permanente por compresión en condiciones de humedad, medida de acuerdo con Renault 1637, menor de 5%, preferentemente, menor de 2,5%.

10 **14.** Una espuma de poliuretano flexible y resiliente según la reivindicación 13, teniendo dicha espuma una resistencia al desgarro, medida de acuerdo con la norma ASTM D3574 F, mayor de 1 N/cm y una resistencia a la tracción, medida de acuerdo con la norma EN ISO 1798, mayor de 50 kPa.

15 **15.** Una espuma de poliuretano flexible y resiliente según la reivindicación 13 o 14, teniendo dicha espuma una resiliencia, medida a 20 °C de acuerdo con la norma ASTM D3574 H, mayor de 50%, preferentemente, mayor de 55%.