

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 703**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2002 E 02024187 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1312630**

54 Título: **Proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles**

30 Prioridad:

31.10.2001 JP 2001334986

15.02.2002 JP 2002038485

25.06.2002 JP 2002185084

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.02.2013

73 Titular/es:

**TOSOH CORPORATION (100.0%)
4560, KAISEI-CHO
SHINNANYO-SHI, YAMAGUCHI-KEN, JP**

72 Inventor/es:

**KOMETANI, HIROYUKI y
TAMANO, YUTAKA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 396 703 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

Proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles mediante la reacción de un poliol y de un poliisocianato en presencia de un catalizador y de un agente de soplado. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles, que se caracteriza por que no usa un catalizador a base de estaño.

Antecedentes de la invención

Los poliuretanos se producen mediante la reacción de un poliisocianato y de un poliol orgánico en presencia de un catalizador y de forma opcional de un agente de soplado y de un tensioactivo y de forma opcionalmente adicional de otros agentes auxiliares tales como un agente de reticulación. De esos poliuretanos, las espumas de poliuretano flexibles son de peso ligero y de mayor elasticidad, y por lo tanto, se usan ampliamente para productos tales como vehículos, mobiliario, ropa de cama, y amortiguadores. De las espumas de poliuretano flexibles, las espumas de moldeado en caliente se usan principalmente en el campo de los amortiguadores para automóviles y las espumas en placas se usan principalmente en los campos del mobiliario, ropa de cama, y amortiguadores.

En general, para las espumas en placas y para las espumas de moldeado en caliente, se producen buenas espumas usando, como catalizador, catalizadores a base de estaño en combinación con catalizadores de amina. Especialmente, es inevitable el uso de los catalizadores a base de estaño a partir de los puntos de vista de las propiedades de curado y del procesamiento de moldeo. Los catalizadores a base de estaño que se usan son, por lo general, dioctoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, etc. Los polioles usados por lo general son polioles baratos de uso general preparados mediante la adición de óxido de propileno (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como "PO") a la glicerina como iniciador. Previamente, en la producción de espumas de baja densidad, se habían usado, como agente de soplado, compuestos de Freón tales como CFC-11. Sin embargo, se indicó que los compuestos de Freón probablemente destruían la capa de ozono y se proporcionaron controles estrictos en el uso de los compuestos de Freón en el mundo. Por consiguiente, en los últimos años, se ha usado un método de uso de cloruro de metileno junto con agua como sustituto de los compuestos de Freón. Sin embargo, con respecto al cloruro de metileno, también se han señalado influencias adversas contra el medio ambiente y la toxicidad. De este modo, se ha propuesto un método para usar solamente agua como agente de soplado, o un método para usar dióxido de carbono como agente de soplado.

Además de la mejora del agente de soplado, también se demanda una mejora del sistema catalizador. Es decir, en los catalizadores a base de estaño, se incorporan como impurezas cantidades traza de dibutilestaño altamente tóxico y similares, y estas impurezas no se pueden retirar. De este modo, se indica que cuando se usan los catalizadores a base de estaño, las sustancias químicas altamente tóxicas permanecen en consecuencia en la espuma de uretano. Además del problema de la toxicidad, también se señala el problema por el que los catalizadores a base de estaño tienen poca estabilidad de almacenamiento en una mezcla previa de manera que es difícil su almacenamiento durante un largo periodo de tiempo. En vista de estos problemas, se demanda con impaciencia el desarrollo de formulaciones a partir de las que se puedan producir placas de espuma o placas de moldeado en caliente sin usar los catalizadores a base de estaño.

Además, en las formulaciones convencionales, se emplea por lo general el uso de catalizadores de amina terciaria de uso general tales como la trietilendiamina y la N-etilmorfolina en combinación con los catalizadores a base de estaño. Sin embargo, los catalizadores a base de aminas terciarias y similares permanecen en forma libre en los productos de resina de poliuretano y se liberan como una amina volátil de etapa por etapa, dando como resultado diversos problemas. Por ejemplo, la amina volátil liberada a partir de los productos de poliuretano presenta un problema odorífero. También, en los últimos años, existe un así llamado problema de empañamiento tal como que el componente volátil de las espumas de poliuretano ataca a un parabrisas de un automóvil y empaña el parabrisas, dando como resultado que se origine la producción de una reducción de los valores comerciales. Además, existen otros problemas tales como el problema por el que la amina volátil liberada a partir de los productos de poliuretano contamina a otros materiales. De este modo, cuando se usan los catalizadores de uso general también se exige la mejora de estos problemas generados.

Sin embargo, en el caso en el que se forma una espuma de poliuretano flexible a partir de un poliol como material de partida principal mediante la eliminación de los catalizadores a base de estaño a partir de la formulación convencional usando un poliol de uso general (un poliol obtenido por la adición de PO solamente a glicerina) y usando los catalizadores de amina de uso general usados de forma convencional tales como trietilendiamina, N,N-dimetilaminoetanol, y N-etilmorfolina, aparecen problemas graves tales como que la formación de espuma se vuelve inestable; la desespumación (hundimiento de espumas); e incluso cuando se pueden formar las espumas, probablemente se generan grietas en la espuma, por lo que no se obtiene el flujo de aire satisfactorio, y por lo tanto, no se pueden obtener espumas que tengan mejores propiedades físicas.

5 Existe un método de uso de un poliol altamente reactivo que tiene un grupo oxietileno introducido en terminales de la cadena de poliol del mismo en lugar del poliol convencional. En este caso, existe el problema de que la relación de las células cerradas de la espuma es alta. Como resultado, el flujo de aire de la espuma se hace notablemente peor, lo que lleva a problemas tales como la contracción de la espuma.

10 Además, para resolver el problema odorífero y el problema de empañamiento generado por el uso de los catalizadores de amina de uso general, existe un método propuesto para el uso de los así llamados catalizadores de amina reactivos que contienen un grupo amino o un grupo hidroxialquilo en la molécula de los mismos. Sin embargo, en el caso en el que se forman espumas por eliminación de los catalizadores a base de estaño a partir de las formulaciones convencionales y en el que se usan solamente los catalizadores de amina reactivos, la formación de espuma se hace más inestable en comparación con el caso en el que solamente se usan los catalizadores de uso general, y por lo tanto, no se pueden obtener buenas espumas. Adicionalmente, en los catalizadores de amina reactivos, posiblemente se puede volatilizar una parte de los catalizadores de amina. Por consiguiente, el problema
15 odorífero y el problema de empañamiento no se pueden resolver a menos que se usen catalizadores de amina reactivos apropiados.

Sumario de la invención

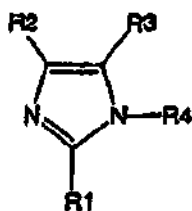
20 En estas circunstancias, un objeto de la presente invención es superar los problemas de la técnica relacionada que se han descrito anteriormente y proporcionar una formulación de poliuretano flexible sin usar catalizadores a base de estaño.

25 De este modo, como resultado de investigaciones amplias y profundas sobre una formulación de espuma de poliuretano flexible sin usar catalizadores a base de estaño, se ha descubierto que cuando se usan un poliol y compuestos de amina específicos que tienen una estructura química específica en forma de catalizadores, se hace posible la producción de espumas de poliuretano flexibles que tienen una mayor moldeabilidad y un flujo de aire elevado. La presente invención se ha completado en base a este hallazgo.

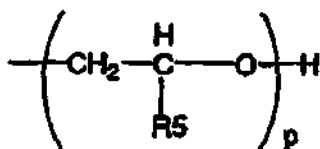
30 De forma específica, la presente invención incluye las siguientes realizaciones.

1. Una primera realización de la presente invención se ocupa de un proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles que comprende hacer reaccionar un poliol y un poliisocianato en presencia de catalizadores y de un agente de soplado, en el que

- 35 (1) se usa como poliol un polioléter que contiene al menos un 5% en peso (en base al peso del poliol total) de un grupo oxietileno en la cadena del mismo y que tiene grupos OH secundarios terminales solamente,
 (2) se usa como poliisocianato un diisocianato de tolueno y/o un derivado del mismo, y
 40 (3) al menos un miembro seleccionado entre los compuestos de imidazol representados mediante la siguiente fórmula general:



45 en la que R1, R2, y R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroximetilo, o un grupo fenilo; y R4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo aminopropilo, un grupo dimetilaminopropilo, un grupo bencilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo fenilo, un grupo cianoetilo, o un grupo funcional representado mediante la siguiente fórmula:



50 en la que R5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y p representa un número entero de 1 a 3, se usan como catalizador, y no se usa un catalizador a base de

estaño, en el que el agente que tiene es agua, y su cantidad es de 2 a 8 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliol.

Otras realizaciones beneficiosas adicionales se definen como las reivindicaciones dependientes 2 a 4.

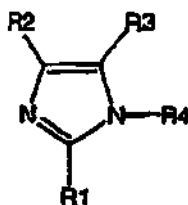
5

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá al detalle a continuación.

10 En primer lugar, se describe la primera realización de la presente invención.

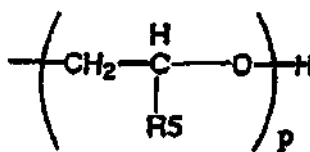
En el proceso de acuerdo con la presente invención, el compuesto de imidazol representado mediante la siguiente fórmula general:



15

en la que R1, R2, y R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroximetilo, o un grupo fenilo; y R4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo aminopropilo, un grupo dimetilaminopropilo, un grupo bencilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo fenilo, un grupo cianoetilo, o un grupo funcional representado por la siguiente fórmula:

20



25 en la que R5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y *p* representa un número entero de 1 a 3,

se usa como catalizador, y los ejemplos del mismo incluyen 1,2-dimetilimidazol, 1,4-dimetilimidazol, 1,2,4,5-tetrametilimidazol, 1-metil-2-isopropilimidazol, 1-metil-2-fenilimidazol, 1-(n-butil)-2-metilimidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-vinilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, imidazol, 2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol, 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol, 1-(3'-dimetilaminopropil)-imidazol, 1-(3'-hidroxipropil)-imidazol y 1-(3'-hidroxipropil)-2-metilimidazol. De estos, 1,2-dimetilimidazol, 1-metilimidazol, 1-n-butil-2-metilimidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-(3'-dimetilaminopropil)-imidazol, 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol y 1-(2'-hidroxietil)-imidazol tienen una actividad catalítica elevada y se usan de forma ventajosa en una escala industrial. En el proceso de acuerdo con la presente invención, esos compuestos de imidazol se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

30

35

Si fuera preciso y necesario, los catalizadores se pueden usar después de la dilución con un disolvente. Como disolvente, se pueden usar sin limitaciones en particular los disolventes usados normalmente. Los ejemplos del disolvente incluyen dipropilenglicol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y agua.

40

La cantidad de los catalizadores usados normalmente es de 0,01 a 5 partes en peso y preferentemente de 0,05 a 3 partes en peso, por cada 100 partes en peso del poliol.

45

En el proceso de acuerdo con la presente invención, se pueden usar adicionalmente otras aminas terciarias en combinación con tal de que no se vea afectada la función de la presente invención. Como catalizadores de amina terciaria, se pueden usar de forma convencional los que se conocen, sin limitaciones en particular. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria usados incluyen N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriammina, N,N,N',N',N"-pentametil-(3-aminopropil)etilendiamina, N,N,N',N',N"-pentametildipropilentriammina, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, 1,3,5-tris(N,N-dimetilaminopropil)hexahidro-S-trisano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, N-metil-N'(2-dimetilaminoetil)piperazina, N,N'-dimetilpiperazina, dimetilciclohexilamina,

50

N-metilmorfolina, N-etilmorfolina y bis(2-dimetilaminoetil) éter.

5 El proceso de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que como catalizador no usa un catalizador a base de estaño. De forma específica, los catalizadores a base de estaño, como se mencionan en el presente documento, se refieren a compuestos de organoestaño conocidos de forma convencional como los catalizadores para la producción de espumas de poliuretano flexibles, tales como diacetato estannoso, dioctoato estannoso, dioleato estannoso, dilaurato estannoso, óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño.

10 El polioliol que se usa en el proceso de acuerdo con la presente invención es un poliolioléter que contiene al menos un 5% en peso (en base al peso del polioliol total) de un grupo oxietileno en la cadena del mismo y que tiene grupos OH secundarios terminales solamente. El poliolioléter se puede producir mediante una reacción de polimerización por adición de un óxido de alquileo representado por un óxido de etileno (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como "EO") y óxido de propileno (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como "PO")
15 usando, como iniciador, un alcohol polihídrico tal como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol de acuerdo, por ejemplo, con el método descrito en Gunter Oertel, Polyurethane Handbook (1985), pp. 42-53, publicado por Hanser Publishers (Alemania).

20 Los ejemplos de la reacción de polimerización por adición de óxido de propileno y de óxido de etileno incluyen (a) una reacción de copolimerización de tres bloques en la que después de la polimerización por adición de óxido de propileno, el óxido de etileno se somete a polimerización por adición y después el óxido de propileno se somete a polimerización por adición; y (b) una reacción de copolimerización en la que el óxido de propileno y el óxido de etileno se hacen reaccionar de forma aleatoria para someterse a copolimerización aleatoria y después el óxido de propileno se somete adicionalmente a polimerización por adición. En el proceso de acuerdo con la presente
25 invención, se puede usar cualquiera de estos métodos. Durante la polimerización por adición de los compuestos de epóxido, también se pueden usar catalizadores básicos. Los ejemplos de tiempo para la carga de los catalizadores incluyen (a) un método en el que los catalizadores se añaden de forma simultánea con el alcohol polihídrico como iniciador, para someterse a la polimerización por adición de los compuestos de epóxido; y (b) un método en el que el alcohol polihídrico como iniciador y los compuestos de epóxido se hacen reaccionar entre sí en ausencia de los
30 catalizadores y el catalizador se añade después para someterse adicionalmente a la polimerización por adición de los compuestos de epóxido.

En el proceso de acuerdo con la presente invención, se pueden usar cualquiera de estos métodos.

35 Los ejemplos de catalizadores básicos incluyen compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales alcalinotérreos y compuestos de amina. Los ejemplos de los compuestos de metal alcalino y de los compuestos de metal alcalinotérreo incluyen hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, e hidróxido de bario; y carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de litio, carbonato sódico,
40 carbonato potásico, carbonato de rubidio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, y carbonato de bario. Los bicarbonatos tales como bicarbonato potásico y bicarbonato sódico también se pueden usar. Los ejemplos del compuesto de amina incluyen trietilamina, dimetiletanolamina, piridina, metildimetilamina, tri-n-propilamina, dimetilpalmitilamina y dimetiloctilamina. Esos catalizadores se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de
45 los mismos.

En el proceso de acuerdo con la presente invención, después de la producción del polioliol, el tratamiento posterior normalmente se lleva a cabo para retirar los catalizadores básicos usados. Los ejemplos del método de tratamiento posterior incluyen (a) un método para llevar a cabo un tratamiento de neutralización con al menos un agente de neutralización seleccionado entre ácidos inorgánicos (tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, y ácido sulfúrico),
50 ácidos orgánicos (tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido succínico, ácido ftálico y ácido maleico) y dióxido de carbono; (b) un método para llevar a cabo el tratamiento con una resina de intercambio iónico un; y (c) un método para llevar a cabo el tratamiento con un agente de absorción. Adicionalmente, el polioliol se puede purificar usando agua, un disolvente inactivo al polioliol, o una mezcla de agua y de disolvente.

55 En el proceso de acuerdo con la presente invención, el polioliol es de forma particularmente preferente un poliolioléter preparado mediante la adición de EO y de PO usando glicerina o trimetilolpropano como iniciador. Sin embargo, aunque la posición del EO y del PO añadidos puede ser aleatoria en la cadena de polioliol, solamente se permite la adición a los terminales para el PO y la relación de adición de EO y de PO es tal que EO es un 5% en peso o más. El peso molecular del poliolioléter está normalmente en el intervalo de 1.500 a 7.000 y preferentemente de 2.000 a
60 5.000. Cuando este peso molecular se expresa en términos del valor de hidroxilo, el valor de hidroxilo está normalmente en el intervalo de 24 a 112 mg-KOH/g y preferentemente de 33 a 84 mg-KOH/g.

En el proceso de acuerdo con la presente invención, es importante la selección del polioliol. Por ejemplo, en el caso en el que se usa el polioliol de uso general obtenido mediante la adición solamente de PO a la glicerina, aparecen los
65 problemas de que se produce desespumación y de que el flujo de aire se hace muy escaso. Además, incluso cuando se usan los catalizadores a base de imidazol de la presente invención, el flujo de aire de la espuma se hace escaso,

de manera que no se pueden formar buenas espumas.

5 Adicionalmente, en el caso en el que se usa un polioli obtenido mediante la adición de EO al terminal y en el que los terminales presentan impedimentos estéricos con un grupo OH primario, existe el problema de que aumenta la proporción de las células cerradas en la espuma. Como resultado, el flujo de aire de la espuma se hace extremadamente escaso, de manera que se puede producir la contracción de la espuma. Además, incluso cuando se usan los catalizadores de la presente invención a base de imidazol, es difícil mejorar el flujo de aire, de manera que no se pueden formar buenas espumas.

10 Además, incluso cuando se usa el polioli de la presente invención, en el caso en el que se usan catalizadores de amina distintos a los catalizadores de la presente invención, existen problemas tales como que se produce desespumación, probablemente se generan grietas en la espuma y la superficie de la espuma es quebradiza y se desprende, de manera que no se pueden formar buenas espumas.

15 El poliisocianato que se usa en la presente invención es diisocianato de tolueno (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como "TDI") y/o sus derivados. Los ejemplos de TDI incluyen diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno y una mezcla de los mismos. Los derivados de TDI son, por ejemplo, derivados prepoliméricos de isocianato terminal. En la producción de la espuma flexible de la presente invención, se puede usar de forma adecuada una mezcla de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno, que está
20 fácilmente disponible en el mercado.

En el proceso de acuerdo con la presente invención, el índice de isocianato (grupo isocianato/grupo de hidrógeno activo capaz de reaccionar con el grupo isocianato) no está limitado de forma particular, pero por lo general está en el intervalo de 60 a 130.

25 El agua es el agente de soplado usado en la presente invención. El agente de soplado es agua. La cantidad de agua usada puede variar dependiendo de la densidad de la espuma deseada, pero es de 2 a 8 partes en peso, y más preferentemente de 3 a 5,5 partes en peso, por cada 100 partes en peso del polioli. En el caso en el que la cantidad de agua es inferior a 2 partes en peso, la relación de expansión se hace extremadamente baja, de manera que no se pueden formar espumas de baja densidad. Por otro lado, en el caso en el que la cantidad de agua supere 8 partes, la expansión se hace inestable y es susceptible de que se produzca la desespumación, provocando por lo tanto problemas tales como que no se puede formar la espuma y que es susceptible a que se produzca decoloración.

30 En el proceso de acuerdo con la presente invención, si se desea, es posible el uso de agentes auxiliares tales como un estabilizador de espuma, un agente de reticulación o un prolongador de cadena, un agente colorante, un retardador de llama y un antioxidante.

35 En el proceso de acuerdo con la presente invención, si se desea, se puede usar un estabilizador de espuma. El estabilizador de espuma que se puede usar en la presente invención es un tensioactivo orgánico a base de silicona. La cantidad del estabilizador de espuma está normalmente en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso del polioli.

40 En el proceso de acuerdo con la presente invención, si se desea, se puede usar un agente de reticulación o un prolongador de cadena. Los ejemplos del agente de reticulación o del prolongador de cadena que se pueden usar incluyen alcoholes polihídricos de bajo peso molecular tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butenodiol y glicerina; polioles de amina de bajo peso molecular tales como dietanolamina y trietanolamina; y poliaminas tales como etilendiamina, xililendiamina, y metilen bis-o-cloroanilina. De ellos, son preferentes la dietanolamina y la trietanolamina.

45 En el proceso de acuerdo con la presente invención, si se desea, también se pueden usar un agente colorante, un retardador de llama, y antioxidantes y otros aditivos conocidos. Por ejemplo, el retardador de llama no está limitado de forma particular, y los ejemplos del mismo incluyen fosfatos de cloroalquilo, fosfonato de dimetilmetilo, fosfito polimérico, compuestos de bromo-fósforo, compuestos orgánicos de bromo, polifosfato de amonio, fosfato de dietilo, fosfato de bishidroxietilo, fosfato de aminoetilo, adipato de neopentilbromoamida, dibromopropanol, dibromoneopentil glicol, y poliéter bromado. Con respecto a las clases y a las cantidades de adición de estos aditivos, los usos
50 normalmente se pueden aplicar de forma suficiente a menos que se desvíen de los modos y de los procedimientos conocidos.

55 La presente invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, pero no se debería interpretar que la presente invención está limitada a esto.

Ejemplo de Preparación 1

60 Se colocaron 184,0 g de glicerina (producto reactivo) y 4 g de hidróxido potásico (producto reactivo) en un autoclave de 10 litros equipado con un termómetro y con un agitador, y la mezcla se calentó a 120 °C. Se introdujo óxido de propileno (1.890,2 g) en el autoclave durante más de 4 horas mientras que se mantenía la temperatura a 120 °C

- usando una bomba de medida, y la mezcla se sometió a polimerización adicional con agitación a 120 °C. Se continuó adicionalmente con la reacción durante 2 horas mientras que se mantenía la temperatura de reacción. Se introdujeron 2.035,6 g de óxido de etileno en la mezcla de reacción durante más de 5 horas usando una bomba de medida. Se continuó adicionalmente con la reacción durante 3 horas mientras que se mantenía la temperatura de reacción. Se introdujeron 1.890,2 g de óxido de propileno en la mezcla durante más de 4 horas usando la bomba de medida, y se continuó adicionalmente con la reacción durante 2 horas mientras que se mantenía la temperatura de la reacción. Después de la finalización de la polimerización, la mezcla de reacción se purificó por neutralización, deshidratación y filtración.
- 10 El polirol obtenido de este modo tenía un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, una viscosidad de 485 cPs/25 °C y un contenido de óxido de etileno de un 35% en peso. El polirol obtenido, que se denomina como "Polirol A", se usó para los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Ejemplo de Preparación 2

- 15 Se colocaron 184,0 g de glicerina (producto reactivo) y 4 g de hidróxido potásico (producto reactivo) en un autoclave de 10 litros equipado con un termómetro y con un agitador y la mezcla se calentó a 120 °C. Se introdujo óxido de propileno (4.652,8 g) en el autoclave durante más de 8 horas mientras se mantenía la temperatura a 120 °C usando una bomba de medida, y la mezcla se sometió a polimerización adicional con agitación a 120 °C. Se continuó adicionalmente con la reacción durante 2 horas mientras que se mantenía la temperatura de la reacción. Se introdujeron 1.163,2 g de óxido de etileno en la mezcla de reacción durante más de 3 horas usando una bomba de medida. Se continuó adicionalmente con la reacción durante 3 horas mientras que se mantenía la temperatura de la reacción. Después de la finalización de la polimerización, la mezcla de reacción se purificó por neutralización, deshidratación y filtración. El polirol obtenido de este modo tenía un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, una viscosidad de 495 cPs/25 °C y un contenido de óxido de etileno de un 20% en peso. El polirol obtenido de este modo, que se denomina como "Polirol C", se usó para los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 13

- 30 Las espumas de poliuretano flexibles se prepararon mediante una formulación de polirol y de poliisocianato (índice de isocianato = 105) como se muestra en las Tablas 1 a 3 cambiando un catalizador y un polirol y usando un agente de soplado y un estabilizador de espuma como se muestra en la Tabla 1. Se midieron y se evaluaron la reactividad (tiempo de crema y tiempo de subida) de las espumas de poliuretano flexibles y las propiedades físicas (densidad de flujo de aire) de las piezas de espuma moldeadas. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 1 a 3.

35 En la preparación, se preparó la espuma de uretano con la siguiente condición de soplado.

Condiciones de Soplado

- 40 Temperatura de la materia prima líquida: 25 ± 1 °C
Tasa de agitación: 3.000 rpm (durante 5 segundos)
Molde: Para soplar en una caja fabricada con aluminio (tamaño: 25 x 25 x 25 cm)
Temperatura del molde: 45 °C
- 45 Después del soplado, el producto de espuma se curó con calentamiento durante 1 hora mientras que se mantenía a 45 °C.

Puntos de Medición

- 50 Se midieron los siguientes puntos.

Reactividad:

- 55 Tiempo de crema: Tiempo en el que empieza la espumación (s.)
Tiempo de subida: Tiempo en el que el soplado de las espumas alcanza una altura máxima (s.). Densidad de la espuma:

Para medir la densidad de una muestra que tiene un tamaño de 20 x 20 x 20 cm desde el centro de la espuma (kg/m³)

- 60 Flujo de aire de la espuma:

Se usó un Aparato de Flujo de Aire de Dow.

- 65 Evaluación de la Moldeabilidad

ES 2 396 703 T3

Se observó y se clasificó el tamaño del interior de la espuma de acuerdo con los 5 grados siguientes.

- 1: No observado de forma considerable.
- 2: Pequeño
- 3: Medio
- 4: Grande
- 5: Muy grande

Evaluación de la Fragilidad Superficial

Se observó el estado de la superficie de la espuma, y cuando la superficie de la espuma se tocó con los dedos, se clasificó el grado en el que la superficie se desprendía (fragilidad superficial) de acuerdo con los cinco grados siguientes.

- 1: No desprendido en absoluto.
- 2: Desprendido ligeramente.
- 3: Medio
- 4: Desprendido de forma considerable.
- 5: Desprendido en una profundidad de 1 cm o más desde la superficie.

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Com. 1
Formulación (parte en peso)						
Poliol A ¹⁾	100	100	100	100	100	
Poliol B ²⁾						100
Isocianato ³⁾	59,9	59,9	59,9	59,9	59,9	59,9
DMIZ ⁴⁾	0,7					0,7
NMIZ ⁵⁾		0,75				
IBIZ ⁶⁾			0,8			
2H1MIZ ⁷⁾				0,8		
APIZ ⁸⁾					0,9	
Agua	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Estabilizador de espuma ⁹⁾	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ÍNDICE	105	105	105	105	105	105
Reactividad (s.)						
Tiempo de crema	9	9	9	9	9	10
Tiempo de subida	111	108	105	100	102	113
Propiedades físicas de la espuma						
Densidad del núcleo (kg/m ³)	25,1	25,5	25,4	25,3	25,9	28,5
Moldeabilidad ¹⁰⁾	1	1	1	1	1	2
Fragilidad superficial ¹¹⁾	1	1	1	1	1	1
Flujo de aire (l/min.)	99,1	85,0	79,3	96,3	87,8	11,3

Notas:

1) Polioléter A: Un polioléter que tiene un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, sintetizado por reacción de óxido de etileno con glicerina, y posteriormente con óxido de propileno. Relación de óxido de etileno = 35%, Relación de óxido de propileno terminal = 100%

2) Polioléter B: Un polioléter que tiene un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, preparado por polimerización por adición solamente de óxido de propileno a glicerina (GP3000, preparado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.)

TABLA 1
(continuación)

3) T-80: Diisocianato de tolueno, preparado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)
4) Disolución de 1,2-dimetilimidazol en etilenglicol al 70% en peso (TOYOCAT-DM70, preparada por Tosoh Corporation)
5) 1-Metilimidazol (producto reactivo)
6) 1-Isobutil-2-metilimidazol (preparado por Katsuzai Chemicals Corporation)
7) 1-Hidroxipropil-2-metilimidazol (producto sintético)
8) 1-Aminopropil-2-metilimidazol (producto sintético)
9) Estabilizador de espuma de silicona, preparado por Nippon Unicar Co., Ltd.
10) Evaluación de la moldeabilidad:
Se observó y se clasificó el tamaño del interior de la espuma de acuerdo con los cinco grados siguientes.
1: No observado de forma considerable.
2: Pequeño
3: Medio
4: Grande
5: Muy grande
11) Evaluación de la Fragilidad Superficial:
Se observó el estado de la superficie de la espuma, y cuando la superficie de la espuma se tocó con los dedos, se clasificó el grado en el que se desprendía la superficie (fragilidad superficial) de acuerdo con los cinco grados siguientes.
1: No desprendido en absoluto.
2: Desprendido ligeramente.
3: Medio
4: Desprendido de forma considerable.
5: Desprendido en una profundidad de 1 cm o más desde la superficie.

TABLA 2

	Ej. Com. 2	Ej. Com. 3	Ej. Com. 4	Ej. Com. 5	Ej. Com. 6	Ej. Com. 7
Formulación (parte en peso)						
Poliol A ¹⁾		100	100	100		
Poliol B ²⁾					100	
Poliol C ³⁾						100
Isocianato ⁴⁾	59,9	28,4	91,4	59,9	59,9	59,9
DMIZ ⁵⁾	0,7	0,7	0,7			0,7
TEDA-L33 ⁶⁾				0,55	0,55	0,55
Agua	5,0	1,9	8,1	5,0	5,0	5,0
Estabilizador de espuma ⁷⁾	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ÍNDICE	105	105	105	105	105	105
Reactividad (s.)						
Tiempo de crema	8	9	13	15	18	12
Tiempo de subida	100	102	89	108	115	105

TABLA 2
(continuación)

	Ej. Com. 2	Ej. Com. 3	Ej. Com. 4	Ej. Com. 5	Ej. Com. 6	Ej. Com. 7
Propiedades físicas de la espuma						
Densidad del núcleo (kg/m ³)	22,8	33,5	Desespumado	24,2	29,2	Encogido
Moldeabilidad ⁸⁾	1	2	-	3	4	-
Fragilidad superficial ⁹⁾	1	1	-	3	5	-
Flujo de aire (l/min.)	< 2,8	14,2	-	56,6	28,3	-

Notas:

1) Polioléter A: Un polioléter que tiene un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, sintetizado por reacción de óxido de etileno con glicerina, y posteriormente con óxido de propileno. Relación de óxido de etileno = 35%, Relación de óxido de propileno terminal = 100%

2) Polioléter B: Un polioléter que tiene un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, preparado por polimerización por adición solamente de óxido de propileno a glicerina (GP3000, preparado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.)

3) Polioléter C: Un polioléter que tiene un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, sintetizado por reacción de óxido de propileno con glicerina, y después con óxido de etileno. Relación de óxido de etileno =20%, Relación de óxido de propileno terminal =60%

4) T-80: Diisocianato de tolueno, fabricado por Nippon Polyuretano Industry Co., Ltd.

5) Disolución de 1,2-dimetilimidazol en etilenglicol al 70% en peso (TOYOCAT-DM70, preparada por Tosoh Corporation)

6) Disolución de trietilendiamina en dipropilenglicol al 33,3% en peso (TEDA-L33, preparada por Tosoh Corporation).

7) Estabilizador de espuma de silicona, preparado por Nippon Unicar Co., Ltd.

8) Evaluación de la moldeabilidad:

Se observó y se clasificó el tamaño del interior de la espuma de acuerdo con los cinco grados siguientes.

1: No observado de forma considerable.

2: Pequeño

3: Medio

4: Grande

5: Muy grande

9) Evaluación de la Fragilidad Superficial:

Se observó el estado de la superficie de la espuma, y cuando la superficie de la espuma se tocó con los dedos, se clasificó el grado en el que se desprendía la superficie (fragilidad superficial) de acuerdo con los cinco grados siguientes.

1: No desprendido en absoluto.

2: Desprendido ligeramente.

3: Medio

4: Desprendido de forma considerable.

5: Desprendido en una profundidad de 1 cm o más desde la Superficie.

TABLA 3

	Ej. Com. 8	Ej. Com. 9	Ej. Com. 10	Ej. Com. 11	Ej. Com. 12	Ej. Com. 13
Formulación (parte en peso)						
Poliol A ¹⁾	100	100	100	100	100	100
Isocianato ²⁾	59,9	59,9	59,9	59,9	59,9	59,9
MR ³⁾	0,4					
NP ⁴⁾		0,4				
DMEA ⁵⁾			1,0			
DBU ⁶⁾				0,56		
TRC ⁷⁾					1,1	
K15 ⁸⁾						1,1
Agua	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Estabilizador de espuma ⁹⁾	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ÍNDICE	105	105	105	105	105	105
Reactividad (s.)						
Tiempo de crema	13	13	9	15	11	11
Tiempo de subida	101	109	98	110	148	108
Propiedades físicas de la espuma						
Densidad del núcleo (kg/m ³)	24,9	26,3	29,2	24,3	24,3	24,5
Moldeabilidad ¹⁰⁾	3	3	4	2	2	1
Fragilidad superficial ¹¹⁾	5	5	5	5	5	3
Flujo de aire (l/min.)	45,3	51,0	28,3	22,7	42,5	36,8

Notas:

1) Polioléter A: Un polioléter que tiene un valor de hidroxilo de 56 mg-KOH/g, sintetizado por reacción de óxido de etileno con glicerina, y posteriormente con óxido de propileno. Relación de óxido de etileno = 35%, Relación de óxido de propileno terminal = 100%

2) T-80: Diisocianato de tolueno, preparado por Nippon Polyuretano Industry Co., Ltd.

3) Tetrametilhexametildiamina (TOYOCAT-MR, preparada por Tosoh Corporation)

4) 1-(Dimetilamino)-4-metilpiperazina (TOYOCAT-NP, preparada por Tosoh Corporation)

5) N,N-Dimetilaminoetanol (producto reactivo)

6) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (producto reactivo)

7) 1,3,5-Tris (N,N-dimetilaminopropil)hexahidro-S-triazina (producto reactivo)

8) Disolución de 2-etilhexanoato potásico en dietilenglicol al 15% en peso (producto reactivo)

9) Estabilizador de espuma de silicona, preparado por Nippon Unicar Co., Ltd.

10) Evaluación de la moldeabilidad:

Se observó y se clasificó el tamaño del interior de la espuma de acuerdo con los cinco grados siguientes.

1: No observado de forma considerable.

2: Pequeño

3: Medio

4: Grande

TABLA 3
(continuación)

<p>5: Muy grande</p> <p>11) Evaluación de la Fragilidad Superficial:</p> <p>Se observó el estado de la superficie de la espuma, y cuando la superficie de la espuma se tocó con los dedos, se clasificó el grado en el que la superficie se desprendía (fragilidad superficial) de acuerdo con los cinco grados siguientes.</p> <p>1: No desprendido en absoluto.</p> <p>2: Desprendido ligeramente.</p> <p>3: Medio</p> <p>4: Desprendido de forma considerable.</p> <p>5: Desprendido en una profundidad de 1 cm o más desde la superficie.</p>

5 Como se desprende de las Tablas 1 a 3, se puede entender que de acuerdo con los Ejemplos de la presente invención, se obtienen espumas de uretano que tienen buena moldeabilidad, que no presentan fragilidad superficial y que tienen un flujo de aire elevado.

10 En contraste, como se muestra en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, incluso cuando se usa el catalizador de la presente invención, en el caso en el que no se usa el polioli de la presente invención, las espumas de uretano resultantes tienen un flujo de aire escaso y son pesadas en términos de densidad y por lo tanto, no satisfacen las necesidades comerciales.

15 Como se muestra en los Ejemplos Comparativos 3 y 4, en el caso en el que la cantidad de agua es inferior a 2 partes en peso, se forma una espuma que tiene una densidad extremadamente elevada, mientras que en el caso en el que la cantidad de agua es extremadamente alta, la formación de una espuma es inestable, de manera que se produce desespumación. En otras palabras, es importante que el agua se use en una cantidad de 2 a 8 partes en peso por cada 100 partes en peso del polioli.

20 Como se muestra en los Ejemplos Comparativos 5 y 6, en el caso en el que se usa un catalizador distinto del catalizador de la presente invención, no se pueden obtener buenas espumas de uretano solamente mediante el uso de Polioli A o B.

25 Adicionalmente, como queda claro a partir del Ejemplo Comparativo 7, en el que se usa el Polioli C, se produce el problema de la contracción.

Además, como se muestra en los Ejemplos Comparativos 8 a 13, en el caso en el que se usa un catalizador distinto del catalizador de la presente invención, las espumas de uretano resultantes son de moldeabilidad escasa y tienen mucha fragilidad superficial, y por lo tanto, no satisfacen las necesidades comerciales.

30 En el proceso de producción de espumas de poliuretano flexibles, usando la formulación de la presente la invención, se ha hecho posible la formación de espumas que tienen buena moldeabilidad y alto flujo de aire incluso sin el uso de catalizadores a base de estaño.

35 Ya que las espumas de poliuretano flexibles obtenidas mediante la presente invención no contienen un catalizador que tenga alta toxicidad, se pueden usar sin preocupación. Adicionalmente, el catalizador de la presente invención tiene una buena estabilidad de almacenaje en una mezcla previa y se ha hecho posible el almacenamiento de las espumas durante un largo período de tiempo, cuyo asunto fue difícil en las formulaciones convencionales que usaban un catalizador de estaño.

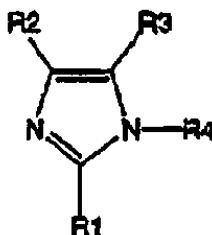
40 Las espumas de poliuretano flexibles se producen por reacción de un polioli y de un poliisocianato en presencia de un catalizador y de un agente de soplado, proceso que se caracteriza por que no se usa un catalizador a base de estaño. Un proceso incluye la reacción de un polioliéter que contiene al menos un 5% en peso de un grupo oxetileno en la cadena y que tiene solamente un grupo OH secundario terminal, un diisocianato de tolueno y/o un derivado y uno o más compuestos de imidazol especificados, proceso que se lleva a cabo en ausencia de un catalizador a base de estaño.

45

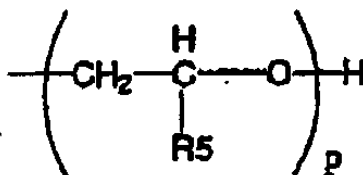
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles que comprende la reacción de un polioliol y de un poliisocianato en presencia de catalizadores y de un agente de soplado, en el que

- (1) se usa como polioliol un polioliéter que contiene al menos un 5% en peso (en base al peso del polioliol total) de un grupo oxietileno en la cadena del mismo y que tiene solamente grupos OH secundarios terminales,
 (2) se usa como poliisocianato un diisocianato de tolueno y/o un derivado del mismo, y
 (3) al menos uno o dos o más miembros seleccionados entre los compuestos de imidazol representados mediante la siguiente fórmula general:



en la que R1, R2, y R3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroximetilo, o un grupo fenilo; y R4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo aminopropilo, un grupo dimetilaminopropilo, un grupo bencilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo fenilo, un grupo cianoetilo, o un grupo funcional representado mediante la siguiente fórmula:



en la que R5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y p representa un número entero de 1 a 3,
 se usan como los catalizadores, y no se usa un catalizador a base de estaño, y

en el que el agente de soplado es agua, y su cantidad es de 2 a 8 partes en peso por cada 100 partes en peso del polioliol.

2. Un proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

- (3) el uno o dos o más compuestos de imidazol se selecciona o se seleccionan entre el grupo que consiste en 1,2-dimetilimidazol, 1-metilimidazol, 1-n-butil-2-metilimidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-(3'-dimetilaminopropil)-imidazol, 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, y 1-(2'-hidroxietil)-imidazol.

3. El proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polioliéter tiene un valor de hidroxilo de 33 a 84 mg-KOH/g.

4. Un proceso para la producción de espumas de poliuretano flexibles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polioliéter tiene un valor de hidroxilo de 33 a 84 mg-KOH/g y el

- (3) uno o dos o más compuestos de imidazol se selecciona o seleccionan entre el grupo que consiste en 1,2-dimetilimidazol, 1-metilimidazol, 1-n-butil-2-metilimidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, 1-(3'-dimetilaminopropil)-imidazol, 1-(3'-aminopropil)-2-metilimidazol, 1-(3'-aminopropil)-imidazol, 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilimidazol, 1-(2'-hidroxietil)-imidazol, 1-(2'-hidroxietil)-2-metilimidazol, y 1-(2'-hidroxietil)-imidazol.