

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 843**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2007 E 07842659 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2069417**

54 Título: **Espumas de poliuretano hechas de poliéster polioles que contienen hidroximetilo y polioles que contienen amina terciaria**

30 Prioridad:

25.09.2006 US 846936 P

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

03.04.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**PRANGE, ROBBYN;
SONNENSCHNEIDER, MARK;
BABB, DAVID y
SCHROCK, ALAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 843 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

Espumas de poliuretano hechas de poliéster polioles que contienen hidroximetilo y polioles que contienen amina terciaria.

5 La invención se refiere a espumas de poliuretano flexibles preparadas a partir de poliéster polioles que contienen hidroximetilo.

10 Los documentos WO 04/096882 y WO 04/096883 describen ciertos poliéster polioles que contienen grupos hidroximetilo. Estos polioles se derivan de grasas animales o aceites vegetales por medio de un proceso multi-etapa, en el que la grasa o el aceite de partida se transesterifica, se hidroformila, se reduce y se hace que reaccione con un compuesto iniciador. Los poliéster polioles que contienen hidroximetilo son materiales de partida útiles en la producción de espumas de poliuretano flexibles.

Se ha encontrado que la espuma en planchas que se hace usando estos poliéster polioles que contienen hidroximetilo algunas veces exhibe menor resiliencia que la de espumas de poliuretano convencionales que se hacen usando poliéter polioles. En algunos casos, la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro y la elongación también pueden ser menores.

15 Sería deseable proporcionar medios por los que se pudiera mejorar la resiliencia, la resistencia a la tracción y/o la elongación de las espumas de poliuretano flexibles que se hacen de poliéster polioles que contienen hidroximetilo.

20 Esta invención es en un aspecto un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano que comprende poner en contacto un poliisocianato orgánico con una composición de polioliol que contiene una mezcla de polioles de peso equivalente alto, en presencia de un agente de soplado y un tensioactivo, en condiciones tales que el poliisocianato reacciona con la composición de polioliol y el agente de soplado produce un gas, para formar un polímero celular de poliuretano y/o poliurea, en donde (1) al menos 10% en peso del polioliol o los polioles de peso equivalente alto es uno o más poliéster polioles que contienen hidroximetilo preparados haciendo que reaccionen un ácido graso que tiene de 12 a 26 átomos de carbono y que contiene grupo hidroximetilo, o un éster de dicho ácido graso que contiene grupo hidroximetilo, con un compuesto iniciador de polioliol o poliamina que tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria, tales que el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo contiene un promedio de al menos 1,3 unidades que se repiten derivadas de ácido graso o éster que contiene grupo hidroximetilo respecto al número total de grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria en el compuesto iniciador, y el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta 15.000 y (2) al menos 3% en peso de los polioles de peso equivalente alto es al menos un poliéter o poliéster polioliol que contiene al menos un grupo amina terciaria.

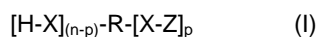
30 El uso del polioliol que contiene amina terciaria a menudo proporciona mejoras en resiliencia, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y/o elongación, a densidad equivalente.

35 El componente de polioliol contiene uno o más polioles de peso equivalente alto. Por "polioliol de peso equivalente alto", se quiere dar a entender un polioliol que tiene una masa atómica de al menos 400 veces el número total de grupos hidroxilo, amina primaria y amina secundaria en la molécula de polioliol. Al menos 10% en peso de los polioles de peso equivalente alto están constituidos por uno o más polioles que contienen hidroximetilo.

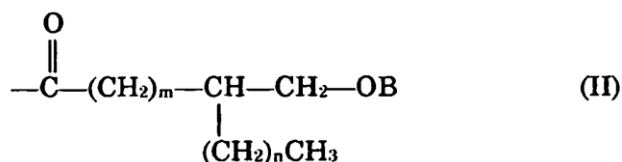
40 El poliéster polioliol que contiene hidroximetilo tiene un promedio de al menos 2, preferiblemente al menos 2,5, más preferiblemente al menos 2,8, hasta aproximadamente 12, más preferiblemente hasta aproximadamente 6, incluso más preferiblemente hasta aproximadamente 5, grupos hidroxilo, amina primaria y amina secundaria combinados por molécula. El poliéster polioliol que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400, tal como al menos aproximadamente 600, al menos aproximadamente 650, al menos aproximadamente 700, o al menos aproximadamente 725, hasta aproximadamente 15.000, tal como hasta aproximadamente 6000, hasta aproximadamente 3500, hasta aproximadamente 1700, hasta aproximadamente 1300, o hasta aproximadamente 1000. El peso equivalente es igual al peso molecular promedio en número de la molécula dividido entre el número combinado de grupos hidroxilo, amina primaria y amina secundaria.

45 El poliéster polioliol que contiene hidroximetilo se prepara convenientemente haciendo que reaccione un ácido graso que tiene de 12 a 26 átomos de carbono y que contiene grupo hidroximetilo, o un éster de dicho ácido graso hidroximetilado, con un compuesto iniciador de polioliol, hidroxilamina o poliamina que tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria/molécula. Las proporciones de materiales de partida y las condiciones de reacción se seleccionan de tal manera que el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo resultante contiene un promedio de al menos 1,3 unidades que se repiten derivadas de ácido graso o éster del mismo que contiene grupo hidroximetilo por cada uno de los grupos hidroxilo, amina primaria y amina secundaria en el compuesto iniciador, y el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta aproximadamente 15.000.

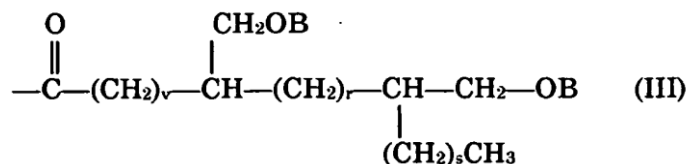
55 El poliéster polioliol que contiene hidroximetilo es ventajosamente una mezcla de compuestos que tienen la siguiente estructura promedio:



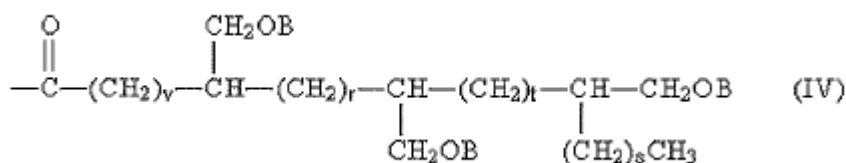
- 5 en donde R es el resto de un compuesto iniciador que tiene n grupos hidroxilo y/o amina primaria o secundaria, donde n es al menos dos; cada X es independientemente -O-, -NH- o -NR'- en que R' es un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo, o aralquilo sustituido de manera inerte, p es un número de 1 a n que representa el número promedio de grupos [X-Z] por molécula de poliéster poliál que contiene hidroximetilo, Z es una cadena lineal o ramificada que contiene uno o más grupos A, con la condición de que el número promedio de grupos A por molécula sea $\geq 1,3$ veces n, y cada A se seleccione independientemente del grupo que consiste en A1, A2, A3, A4 y A5, con la condición de que al menos algunos grupos A sean A1, A2 o A3. A1 es:



- 10 en donde B es H o un enlace covalente a un átomo de carbono carbonílico de otro grupo A; m es un número mayor que 3, n es mayor o igual a cero y m + n es de 8 a 22, especialmente de 11 a 19. A2 es:



- en donde B es como antes, v es un número mayor que 3, r y s son cada uno números mayores o iguales a cero, siendo v + r + s de 6 a 20, especialmente de 10 a 18. A3 es:



- 15 en donde B, v, cada uno de r y s son como se han definido antes, t es un número mayor o igual a cero, y la suma de v, r, s y t es de 5 a 19, especialmente de 10 a 18. A4 es:



donde w es de 10-24, y A5 es:



- 20 donde R'' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido al menos con un grupo éter cíclico y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo u otros grupos éter. El grupo éter cíclico puede ser saturado o insaturado y puede contener otra sustitución inerte. Los grupos hidroxilo pueden estar sobre la cadena de alquilo o sobre el grupo éter cíclico, o sobre ambos. El grupo alquilo puede incluir un segundo grupo terminal -C(O)- o -C(O)O- por medio del cual se puede unir a otra molécula de iniciador. Los grupos A5 en general son lactoles, lactonas, éteres cíclicos saturados o insaturados o dímeros que se forman como impurezas durante la fabricación del ácido graso o
- 25

éster que contiene grupo hidroximetilo. Los grupos A5 pueden contener 12-50 átomos de carbono.

En la fórmula I, n es preferiblemente de 2 a 8, más preferiblemente de 2 a 6, incluso más preferiblemente de 2 a 5 y especialmente de aproximadamente 3 a 5. Cada X es preferiblemente -O-. El número total promedio de grupos A por molécula de polioliol hidroximetilado es preferiblemente al menos 1,3 veces el valor de n, tal como de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 10 veces el valor de n, aproximadamente 1,35 a aproximadamente 10 veces el valor de n o de aproximadamente 1,35 a aproximadamente 5 veces el valor de n.

A es preferiblemente A1, una mezcla de A1 y A2, una mezcla de A1 y A4, una mezcla de A1, A2 y A4, una mezcla de A1, A2 y A3, o una mezcla de A1, A2, A3 y A4, que contiene opcionalmente en cada caso una cantidad de A5. Las mezclas de A1 y A2 contienen preferiblemente grupos A1 y A2 en una relación molar de 10:90 a 95:5, particularmente de 60:40 a 90:10. Las mezclas de A1 y A4 contienen preferiblemente grupos A1 y A4 en una relación molar de 99,9:0,1 a 65:35, especialmente en una relación de 99,9:0,1 a 85:15. Las mezclas de A1, A2 y A4 contienen preferiblemente de aproximadamente 10 a 95 por ciento molar de grupos A1, 5 a 90 por ciento de grupos A2 y hasta aproximadamente 30 por ciento de grupos A4. Mezclas más preferidas de A1, A2 y A4 contienen de 25 a 70% molar de grupos A1, 15 a 40% de grupos A2 y hasta 30% de grupos A4. Mezclas de A1, A2 y A3 contienen preferiblemente de aproximadamente 30 a 80% molar de grupos A1, de 10 a 60% de A2 y de 0,1 a 10% de A3. Mezclas de grupos A1, A2, A3 y A4 contienen preferiblemente de 20 a 70 por ciento molar de grupos A1, 1 a aproximadamente 65 por ciento de A2, de 0,1 a aproximadamente 10 por ciento de A3 y hasta 30 por ciento de A4. Poliéster polioles de la invención especialmente preferidos contienen una mezcla de 20 a 70% de grupos A1, 20 a 50% de grupos A2, 0,5 a 4% de grupos A3 y 10 a 30% de grupos A4. En todos los casos, los grupos A5 constituyen ventajosamente de 0-7%, especialmente de 0-5% de todos los grupos A.

Mezclas preferidas de grupos A contienen convenientemente un promedio de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5 de grupos -CH₂O-/grupo A, tal como de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3 grupos -CH₂O-/grupo A o de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,2 grupos -CH₂O-/grupo A. Mezclas de este tipo de grupos A (1) permiten que la funcionalidad del poliéster polioliol sea gobernada principalmente por la funcionalidad del iniciador y (2) tienden a formar poliéster polioles menos densamente ramificados.

Los grupos "sustituídos de manera inerte" son grupos que no reaccionan con grupos isocianato y que no participan de ninguna otra manera en reacciones colaterales durante la preparación del poliéster polioliol que contiene grupo hidroximetilo. Ejemplos de sustituyentes inertes de este tipo incluyen arilo, cicloalquilo, sililo, halógeno, (especialmente flúor, cloro, o bromo), nitro, éter, éster, y similares.

Se pueden preparar poliéster polioles que contienen hidroximetilo según la estructura I en un proceso multi-etapa a partir de grasas vegetales o animales que contengan uno o a más enlaces dobles carbono-carbono al menos en una cadena del ácido graso constituyente. Grasas adecuadas incluyen, por ejemplo, grasa de pollo, aceite de canola, aceite de semilla de cítricos, mantequilla de cacao, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, manteca de cerdo, aceite de linaza, aceite de avena, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de semilla de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de haba de soja, aceite de girasol, o sebo de buey.

La grasa vegetal o animal se somete convenientemente en primer lugar a una reacción de transesterificación con un alcohol inferior, especialmente metanol o etanol, para producir ésteres de alquilo de los ácidos grasos constituyentes. Los ésteres de alquilo resultantes pueden ser hidrolizados a los correspondientes ácidos grasos si se desea, pero habitualmente esta etapa no es necesaria ni deseable. Los ésteres de alquilo (o los ácidos grasos) convenientemente se someten a hidroformilación mediante reacción con monóxido de carbono e hidrógeno. Esto introduce grupos -CHO en la cadena de ácido graso en el sitio de la insaturación carbono-carbono. Se describen procedimientos de hidroformilación adecuados en los documentos de patente de EE.UU. Nos. 4.731.486 y 4.633.021, por ejemplo, la solicitud de patente provisional de EE.UU. 60/465.663, presentada el 25 de abril de 2003. Algunos grupos de ácidos grasos contienen múltiples sitios de dobles enlaces carbono-carbono. En tales casos, la reacción de hidroformilación puede que no introduzca grupos -CHO en todos los sitios de enlaces dobles. Una posterior etapa de hidrogenación convierte los grupos -CHO en grupos hidroximetilo (-CH₂OH) al tiempo que se hidrogenan los enlaces residuales carbono-carbono para eliminar esencialmente toda la insaturación carbono-carbono. A continuación, se hace que reaccione la mezcla resultante de ácidos grasos hidrometilados con un compuesto iniciador, con eliminación de agua o alcohol inferior para formar el poliéster polioliol.

El iniciador contiene dos o más grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria, y puede ser un polioliol, una alcanolamina o una poliamina. Iniciadores de particular interés son los polioles. Pueden incluir materiales de peso molecular bajo que tienen dos o más grupos hidroxilo, tales como glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trimetilolpropano, sorbitol, sacarosa, manitol, pentaeritritol, ciclohexanodimetanol, y similares. Son útiles los iniciadores de poliéter polioliol, que incluyen polímeros de óxido de etileno y/u óxido de propileno que tienen 2 a 8, especialmente 2 a 4 grupos hidroxilo/molécula y un peso molecular de aproximadamente 150 a 3000, especialmente de 200 a 1000.

Los ácidos grasos que contienen hidroximetilo que se hacen con el proceso anterior tienden a ser una mezcla de materiales que no tienen grupos hidroximetilo, y materiales que tienen 1, 2 ó 3 grupos hidroximetilo. La proporción

de materiales que tienen 2 y 3 grupos hidroximetilo típicamente es algo menor que la proporción de ácidos grasos (o ésteres de alquilo) de partida que contienen 2 y 3 enlaces dobles carbono-carbono, ya que la reacción de hidroformilación a menudo no tiene lugar por todos los enlaces dobles carbono-carbono salvo que se usen condiciones de reacción rigurosas. Los enlaces dobles carbono-carbono que no son hidroformilados generalmente terminan por ser hidrogenados.

En el documento WO 04/096883 se describen procedimiento para hacer poliéster polioles que contienen hidroximetilo de este tipo.

El poliéster polioliol que contiene hidroximetilo así producido contiene algo de compuesto iniciador que no ha reaccionado, y puede contener ácidos grasos (o ésteres) hidrometilados que no han reaccionado. Los compuestos iniciadores a menudo reaccionan solo monofuncionalmente o difuncionalmente con los ácidos grasos (o ésteres), y el poliéster polioliol a menudo contiene grupos hidroxilo o amino libres unidos directamente al resto del compuesto iniciador.

El poliéster polioliol que contiene hidroximetilo se puede alcoxilar, si se desea, para introducir cadenas poliéter en uno o más de los grupos hidroximetilo. También se pueden introducir grupos amina primaria o secundaria rematando en el extremo el poliéster polioliol con un diisocianato, y convirtiendo a continuación los grupos isocianato terminales así introducidos en grupos amino por medio de reacción con agra.

La composición de polioliol que se usa para hacer la espuma incluye además al menos 3% en peso de uno o más poliéter o poliéster polioliol de peso equivalente alto adicional que contiene al menos un grupo nitrogenado de amina terciaria. Los nitrógenos de amina terciaria se pueden incorporar a la cadena de polímero, pueden estar presentes como grupo colgante, o se pueden usar ambas vías. Se prefiere que el poliéter o poliéster adicional contenga al menos un grupo amina terciaria colgante/molécula. Se preparan convenientemente poliéster polioles de este tipo polimerizando un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de tetrametileno y similares, en presencia de un compuesto iniciador orgánico de amina. El compuesto iniciador orgánico de amina contiene al menos un grupo nitrogenado de amina primaria, secundaria o terciaria. Si el compuesto iniciador de amina contiene solamente grupo nitrogenado de amina terciaria, contiene además al menos otro, preferiblemente al menos otros dos, grupos activos que contienen hidrógeno tales como hidroxilo o tiol.

Adecuados compuestos iniciadores orgánicos de amina y poliéster polioles que se hacen a partir de ellos incluyen los descritos en los documentos de patente de EE.UU. Nos. 5.476.969 y 5.672.636; solicitudes de patente publicadas de EE.UU. 2003/0100699, 2004/0102535, 2004/0242718 y 2004/0242832; y el documento WO 01/258976. Adecuados iniciadores orgánicos de amina incluyen, por ejemplo, N,N-dimetil propilentriamina, 3,3'-diamino-N-metil dipropilamina, 3,3'-diamino-N-etil dipropilamina, 2,2'-diamino-N-metil dietilamina, N-metil dietanolamina, N-metil dipropanolamina, N-(2-hidroxietyl)-N-metil-1,3-propanodiamina; N-(2-hidroxietyl)-N-metil-1,2-etanodiamina; N,N'-bis(3-aminopropil) etilendiamina; tripropilentetramina, tetrapropilpentamina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-tris(hidroximetil)aminometano, dimetilamino etanolamina, hidroxietiloxazolidina, N-metil-ciclohexilamina, 3,3'-diamino-N-metil dipropilamina, 2,2'-diamina-N-metil dietilamina, 2,3-diamino-N-metil etilpropilamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, N,N-dimetil-N'-etil etilendiamina, N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, 5-amino-1,3-diisopropil-5-hidroximetilhexahidropirimidina, 2,2-bis(4,5-dimetilimidazol), 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno, diciandiamida, 1,1,3,3-tetrametil guanidina, 2-amino-pirimidina, 3-pirrolidinol, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 1-amino-4-metil piperazina, 2-aminopirimidina, 1-(3-aminopropil) imidazol, 3-quinuclidinol, 3-hidroximetilquinuclidina, 7-amino-1,3,5-triazaadamantano, 1-metil-4-[N-metil-N[2-amino-2-metil propil)amino] piperadina y 7-(N-(2-nitroisobutilamino))-1,3,5-triazaadamantano.

Poliéter polioles que contienen amina terciaria especialmente preferidos son los polímeros de óxido de propileno y/u óxido de etileno que contienen al menos un grupo amina terciaria colgante.

Adecuados poliéster polioles que contienen amina terciaria también incluyen los que se describen en el documento de patente de EE.UU. No. 5.482.979.

El polioliol contiene amina terciaria puede constituir de 3 a 90% en peso de los polioles de peso equivalente alto. Preferiblemente constituye de 3 a 60% e incluso más preferiblemente de 5 a 50%, del peso de los polioles de peso equivalente alto. En algunas realizaciones, el polioliol que contiene amina terciaria constituye de 3 a 25, especialmente de 3 a 15, por ciento en peso del polioliol de peso equivalente alto. En otras realizaciones, constituye de 25 a 60%, preferiblemente de 25 a 50% en peso de los polioles de peso equivalente alto.

También pueden estar presentes uno o más polioles de peso equivalente alto. En caso de que estén presentes, constituyen de 0,5 a 87%, preferiblemente de 1 a 67% y más preferiblemente de 1 a 50% en peso de los polioles de peso equivalente alto. En algunas realizaciones, este polioliol adicional constituye de 0,5 a 20% en peso, especialmente de 0,5 a 10% en peso de los polioles de peso equivalente alto. En otras realizaciones, el polioliol adicional puede constituir de 20 a 50, especialmente de 20 a 45% en peso de los polioles de peso equivalente alto. Adecuados polioles de peso equivalente alto adicionales de este tipo incluyen poliéter polioles y poliéster polioles. Poliéter polioles incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido

de tetrametileno, copolímeros de bloques y/o aleatorios de los mismos, y similares. De particular interés son los homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) terminados en el extremo con óxido de etileno y copolímeros aleatorios de 5
 10
 15
 20
 óxido de propileno y óxido de etileno terminados en el extremo con óxido de etileno. Para aplicaciones de espuma en plancha, los poliéteres de este tipo contienen preferiblemente de 2 a 4, especialmente de 2 a 3, grupos hidroxilo principalmente secundarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a aproximadamente 3000, especialmente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1750. Para aplicaciones de espuma en plancha y moldeada de alta resiliencia, dichos poliéteres contienen preferiblemente de 2 a 4, especialmente de 2 a 3, grupos hidroxilo principalmente primarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000, especialmente de aproximadamente 1200 a aproximadamente 2000. Los poliéter polioles pueden contener insaturación terminal baja (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g o menos de 0,01 meq/g), tales como los que se hacen usando los denominados catalizadores de cianuro doble de metal (DMS), según se describen por ejemplo en los documentos de patente de EE.UU. Nos. 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 y 5.627.120. Los poliéster polioles contienen típicamente aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de 400 a 1500. También se pueden usar polioles polímeros de diversas clases. Los polioles polímeros incluyen dispersiones de partículas de polímeros, tales como partículas de polímeros de poliurea, poliuretano-urea, poliestireno, poliacrilonitrilo y copolímero poliestireno-acrilonitrilo en un poliol, típicamente un poliéter poliol. Se describen polioles polímeros adecuados en los documentos de patente de EE.UU. Nos. 4.581.418 y 4.574.137.

El poliéster poliol que contiene hidroximetilo puede constituir al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 50%, o al menos 65% del peso total de todos los polioles de peso equivalente alto. El poliéster poliol que contiene hidroximetilo puede constituir 75% o más, 85% o más, 90% o más, 95% o más o tanto como 97% del peso total de todos los polioles de peso equivalente alto. Por ejemplo, el o los poliéster polioles que contienen hidroximetilo 25
 pueden constituir de 20 a 65%, de 35 a 65%, de 65 a 97% o de 80 a 97% del peso total del o los polioles de peso equivalente alto en el primer aspecto de la invención.

La formulación de espuma puede incluir un catalizador. Dado que el poliol que contiene amina terciaria tiende a ser autocatalítico, a menudo es posible reducir o incluso eliminar otros catalizadores del sistema. Esto es particularmente cierto con respecto a los catalizadores de amina terciaria que se usan preferiblemente en cantidades que oscilan de 0 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de polioles de peso equivalente alto. El catalizador de amina terciaria puede ser omitido por completo. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. A menudo se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria. 30
 35

Se conoce una amplia variedad de materiales para catalizar las reacciones que forman poliuretano, que incluye aminas terciarias, fosfinas terciarias, quelatos de diversos metales, sales ácidas de metal, bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de diversos metales y sales de metales de ácidos orgánicos. Catalizadores de la mayor importancia, distintos de las aminas terciarias que preferiblemente se usan en cantidades pequeñas o no se usan, son los catalizadores de organoestaño. 40

Ejemplos de adecuados catalizadores de amina disponibles comercialmente incluyen Niox® A1 (bis(dimetilaminoetil)éter en propilenglicol disponible en GE OSi Silicones), Niox® B9 (N,N-dimetilpiperazina y N,N-dimetilhexadecilamina en un poliol de óxido de polialquileno, disponible en GE OSi Silicones), Dabco® 8264 (una mezcla de bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilhidroxietilamina en dipropilenglicol, disponible en Air Products and Chemicals) y Dabco® 33LV (trietilenodiamina en dipropilenglicol, disponible en Air Products and Chemicals), Niox® A-400 (una sal de amina terciaria/ácido carboxílico registrada y bis(2-dimetilaminoetil)éter en agua y un compuesto de hidroxilo registrado, disponible en GE OSi Silicones); Niox® A-300 (una sal de amina terciaria/ácido carboxílico registrada y trietilendiamina en agua, disponible en GE OSi Specialities Co.); Polycat® 58 (un catalizador de amina registrado, disponible en Air Products and Chemicals), Polycat® 5 (pentametil dietilendiamina, disponible en Air Products and Chemicals) y Polycat® 8 (N,N-dimetil ciclohexil amina, disponible en Air Products and Chemicals). 45
 50

Ejemplos de catalizadores de organoestaño son cloruro estannico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en donde R es alquilo o arilo y n es de 0 a 2, y similares. Catalizadores de organoestaño de interés disponibles comercialmente incluyen catalizadores Dabco® T-9 y T-95 (ambos composiciones de octoato estannoso disponibles en Air Products and Chemicals). Los catalizadores de organoestaño se usan típicamente en pequeñas cantidades, tales como de 0,001 a 0,03 partes, preferiblemente 0,05 a 0,015 partes, por 100 partes en peso de poliol o polioles de peso equivalente alto. 55

La formulación de espuma puede contener uno o más reticuladores y/o extensores de cadena además de los polioles de peso equivalente alto anteriormente descritos. Si se usan, las cantidades adecuadas de reticuladores son 60

- de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 parte en peso, especialmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de polioles de peso equivalente alto. Se ha encontrado que usar niveles reducidos de reticuladores y extensores de cadena facilita una buena "descarga" durante la cual se rompen las paredes de las celdillas y se produce espuma flexible de buena calidad, de celdilla abierta con poca o ninguna necesidad de abrir mecánicamente las celdillas. En formulaciones de espuma en plancha y en plancha de alta resiliencia, a menudo se prefiere eliminar esencialmente los reticuladores y extensores de cadena, esto es, usar de cero a menos de 0,25 partes de reticulador por 100 partes en peso de polioliol de peso equivalente alto. Lo más preferido es no usar reticulador añadido.
- Para los fines de esta invención, los "reticuladores" son materiales que tienen tres o más grupos reactivos al isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo al isocianato de menos de 400. Los reticuladores contienen preferiblemente de 3 a 8, especialmente de 3 a 4 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria por molécula y tienen un peso equivalente de 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125. Ejemplos de reticuladores adecuados incluyen dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, mono-, di- o tri(isopropanol) amina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares.
- Para los fines de esta invención, un extensor de cadena es un material que tiene dos grupos reactivos al isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo al isocianato de menos de 400, especialmente de 31 a 125. Los grupos reactivos al isocianato son preferiblemente grupos hidroxilo, amina primaria alifática o aromática o amina secundaria alifática o aromática. Extensores de cadena representativos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etilendiamina, fenilendiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno. Si se usan, los extensores de cadena están presentes típicamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, especialmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol de peso equivalente alto. Los extensores de cadena se omiten típicamente de las formulaciones de espuma en plancha y en plancha de alta resiliencia.
- El poliisocianato orgánico puede ser un poliisocianato polimérico, isocianato aromático, isocianato cicloalifático, o isocianato alifático. Ejemplarmente, los poliisocianatos incluyen diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocinato de tolueno, 2,6-diisocinato de tolueno, 1,6-diisocinato de hexametileno, 1,4-diisocinato de tetrametileno, 1,4-diisocinato de ciclohexano, diisocinato de hexahidrotolueno, 1,5-diisocinato de naftaleno, 2,4-diisocinato de metoxifenilo, 4,4'-diisocinato de difenilmetano, diisocinato de 4,4'-bifenileno, diisocinato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocinato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocinato de 3,3'-dimetildifenilmetano, triisocinato de 4,4,4''-trifenilmetano, un polifenilisocianato de polimetileno (PMDI), 2,4,6-triisocinato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocinato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferiblemente el poliisocinato es 4,4'-diisocinato de difenilmetano, 2,4'-diisocinato de difenilmetano, PMDI, 2,4-diisocinato de tolueno, 2,6-diisocinato de tolueno o mezclas de los mismos. Los 4,4'-diisocinato de difenilmetano, 2,4'-diisocinato de difenilmetano, y las mezclas de los mismos se denominan genéricamente MDI, y se pueden usar todos. Los 2,4-diisocinato de tolueno, 2,6-diisocinato de tolueno, y las mezclas de los mismos se denominan genéricamente TDI, y se pueden usar todos.
- La cantidad de poliisocinato que se usa para hacer poliuretano se expresa comúnmente en términos de índice de isocianato, esto es, 100 veces la relación de grupos NCO a grupos reactivos al isocianato en la mezcla de reacción (incluyendo los proporcionados por el agua si se usa como agente de soplado). En la producción de espuma en plancha convencional, el índice de isocianato oscila típicamente de aproximadamente 95 a 140, especialmente de aproximadamente 105 a 115. En espuma en plancha moldeada y de alta resiliencia, el índice de isocianato oscila típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, especialmente de aproximadamente 85 a aproximadamente 110.
- La reacción del poliisocianato y el componente de polioliol se lleva a cabo en presencia de un agente de soplado. Agentes de soplado adecuados incluyen agentes de soplado físicos tales como diversos clorofluorcarburos, fluorcarburos, hidrocarburos de bajo punto de ebullición y similares. Entre los agentes de soplado físicos se prefieren los fluorcarburos e hidrocarburos que tienen potenciales cero de calentamiento global y de destrucción de ozono. También son útiles los agentes de soplado químicos que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de formación de poliuretano. A distancia, el agente de soplado químico más preferido es el agua, que reacciona con los grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar uniones de urea. Se usa preferiblemente agua como único agente de soplado, en cuyo caso se usan típicamente aproximadamente 1,5 a aproximadamente 7, especialmente aproximadamente 2,5 a 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol de peso equivalente alto. También se puede usar agua en combinación con un agente de soplado físico, particularmente un agente de soplado de fluorcarburo o hidrocarburo. Además, se puede usar un gas tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente de soplado en un proceso de espuma.
- En la formulación de espuma también se usa un tensioactivo. Para hacer las espumas de la invención se puede usar una amplia variedad de los tensioactivos de silicona que se usan comúnmente para hacer espumas de poliuretano. Ejemplos de tensioactivos de silicona de este tipo son los disponibles comercialmente con las marcas registradas Tegostab® (Th. Goldschmidt and Co.), Niax® (GE OSi Silicones) y Dabco® (Air Products and Chemicals). Según se explica con más detalle a continuación, ciertos tipos de tensioactivos de silicona se pueden comportar mejor que otros en formulaciones específicas de espuma que contienen una proporción alta del polioliol hidroximetilado. Aún

más, el tensioactivo óptimo para uso en esta invención es diferente algunas veces del que se usa comúnmente para hacer tipos similares de espumas de poliuretano usando poliéter o poliéster polioles convencionales. La cantidad de tensioactivo que se use variará algo según la aplicación particular y el tensioactivo que se use, pero en general estará entre 0,1 y 6 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol de peso equivalente alto.

5 Además de los componentes anteriores, la formulación de espuma puede contener otros ingredientes opcionales diversos tales como abridores de celdilla; cargas tales como carbonato de calcio; pigmentos y/o colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas, y negro de carbono; agentes reforzantes tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica, talco y similares; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardadores de llama; y similares.

10 En general, la espuma de poliuretano se prepara mezclando el poliisocianato y la composición de polioliol en presencia del agente de soplado, tensioactivo, catalizador(es) y otros ingredientes adicionales que se deseen, en condiciones tales que el poliisocianato y la composición de polioliol reaccionan para formar un poliuretano y/o un polímero de poliurea al tiempo que el agente de soplado genera un gas que expande la mezcla reaccionante. La espuma se puede formar mediante el procedimiento denominado de prepolímero (según se describe en el documento de patente de EE.UU. No. 4.390.645, por ejemplo), en el que, en primer lugar, se hace que reaccione un exceso de poliisocianato respecto al estequiométrico con el o los polioles de peso equivalente alto para formar un prepolímero, el cual se hace que reaccione en una segunda etapa con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los procedimientos de espumación (según se describen en los documentos de patente de EE.UU. Nos. 3.755.212, 3.849.156 y 3.821.130, por ejemplo), también son adecuados. Se prefieren los procedimientos que se denominan de disparo único (tales como los que se describen en el documento de patente de EE.UU. No. 2.866.744). En este tipo de procedimientos de disparo único, el poliisocianato y todos los componentes reactivos al poliisocianato se reúnen simultáneamente y se hace que reaccionen. Tres procedimientos de disparo único ampliamente usados que son adecuados para uso en esta invención incluyen procesos de espuma en plancha, procesos de espuma en plancha de alta resiliencia, y procesos de espuma moldeada.

25 La espuma en plancha se prepara convenientemente mezclando los ingredientes de la espuma y dispensándolos en una cubeta u otra región en la que la mezcla reacciona, sube libremente contra la atmósfera (a veces por debajo de una película u otra cubierta flexible) y realiza su curado. En la producción común de espuma en plancha a escala comercial, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de los mismos) se bombean independientemente a un cabezal mezclador donde se mezclan y se dispensan a un transportador que está forrado con papel o plástico. En el transportador se producen típicamente procesos de generación de espuma y curado para formar un bollo de espuma. Las espumas resultantes son típicamente de aproximadamente 16 a 80 kg/m³ de densidad, especialmente de aproximadamente 17,6 a 32 kg/m³.

35 Una formulación de espuma en plancha preferida según la invención usa agua como agente de soplado primario o más preferiblemente único, y produce una espuma que tiene una densidad de aproximadamente 17,6 a aproximadamente 32 kg/m³, especialmente de aproximadamente 17,6 a aproximadamente 28,8 kg/m³. Para obtener tales densidades, se usan aproximadamente 3 a aproximadamente 6, preferiblemente aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol de peso equivalente alto.

40 Se ha encontrado que en formulaciones de espuma en plancha con mucha agua tales como estas, en las que el polioliol hidroximetilado constituye más del 50%, especialmente de 80 a 100% del peso total de polioles de peso equivalente alto, a menudo la espuma tiende a tener una estructura de celdillas alineadas. Este problema se puede resolver usando tipos particulares de tensioactivos de silicona. Un tipo preferido de tensioactivo de silicona para estas formulaciones de espuma en plancha tiene una columna vertebral de siloxano que contiene una mezcla de grupos colgantes de polioxialquileño de masa atómica alta que tienen una masa atómica promedio de aproximadamente 1400 a aproximadamente 6000. La columna vertebral de silicona preferiblemente contiene también grupos colgantes de polioxialquileño de masa atómica baja que tienen una masa atómica promedio de aproximadamente 300 a aproximadamente 750. Es más preferido que la columna vertebral de silicona contenga ambos grupos colgantes de polioxialquileño de masa atómica alta y baja que, tomados conjuntamente, tengan una masa atómica promedio de 100 a 2000, especialmente de 1100 a 1800. El tensioactivo de silicona contiene preferiblemente de 45 a 360, especialmente de 90 a 260 unidades de silicona que se repiten/molécula. Preferiblemente, de 6 a 30% de dichas unidades de silicona que se repiten contienen un grupo colgante de polioxialquileño de masa atómica alta o baja. Se describen tensioactivos de estos tipos, por ejemplo, en los documentos US 5.145.879 y EP 0 712 884 B1. Se usan convenientemente de 1 a 6, preferiblemente de 2 a 4 partes en peso de dichos tensioactivos por 100 partes en peso de polioles de peso equivalente alto.

55 Los tensioactivos de silicona preferidos para estas aplicaciones de espuma en plancha con mucha agua/mucho polioliol hidroximetilado se pueden representar mediante la fórmula MD_xD'_yM, en donde

cada M es independientemente (CH₃)SiO_{1/2} o R(CH₃)₂SiO_{1/2};

D es (CH₃)₂SiO_{1/2};

D' es R(CH₃)SiO_{2/2};

x es 40 a 220, especialmente 85 a 220

y es 5 a 40, especialmente 8 a 40, con $x/y < 10$; y

5 cada R es independientemente un grupo poliéter de masa atómica alta o un grupo poliéter de masa atómica baja, con la condición de que un número suficiente de grupos R sean grupos poliéter de masa atómica alta y que la masa atómica promedio de todos los grupos poliéter sea al menos 1000, especialmente al menos 1100. Los grupos R de poliéter de masa atómica alta preferiblemente tienen la estructura $-(CH_2)_n(C_2H_4O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_bR'$, en la que n es aproximadamente 3 a 10, a y b son tales que los restos de óxido de etileno (esto es, grupos $-C_2H_4O-$) constituyen de 30 a 100%, especialmente de 30 a 50% en peso del grupo R y la masa atómica del grupo R es de 1400 a 6000, especialmente 3500 a 5000, y R' es hidrógeno, alquilo, $-C(O)R''$, $-C(O)R'''$, o $-C(O)NHR''$, donde R'' es un grupo alquilo o arilo monofuncional. Los grupos R de poliéter de masa atómica baja preferiblemente tienen la estructura $-(CH_2)_n(C_2H_4O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_bR'$, en la que n es aproximadamente 3 a 10, a y b son tales que los restos de óxido de etileno (esto es, grupos $-C_2H_4O-$) constituyen de 30 a 100% en peso del grupo R, la masa atómica del grupo R es de 300 a 750, y R' es como se ha definido anteriormente.

15 Estos tensioactivos en los que x e y son particularmente altos (tales como un valor de x de 85 o más y un valor de y de 8 o más en la estructura anterior) tienden a tener viscosidades muy altas y por lo tanto puede que se mezclen deficientemente con los componentes restantes de la formulación de espuma. Este problema se puede resolver haciendo más fluido el tensioactivo con un diluyente tal como un hidrocarburo alifático, hidrocarburo aromático, fenol etoxilado, alquilenol benceno, poliol de poliéter, dipropilenglicol, y similares. Se usa preferiblemente el diluyente suficiente para llevar la viscosidad de la mezcla de tensioactivo por debajo de 3000 cP a 25°C.

20 Tensioactivos de silicona de particular interés en formulaciones de espuma en plancha muy hidroximetiladas, con mucha agua son los tensioactivos Nixax® L-626, Nixax® L-598, Nixax® L-703 y Nixax® L-5614, todos disponibles en GE OSi Silicones, así como el tensioactivo Tegostab® BF-2370, disponible en Degussa. Estos materiales son mezclas de tensioactivo de silicona de peso molecular alto/diluyente.

25 La espuma en plancha de alta resiliencia (plancha HR) se hace con procedimientos similares a los que se usan para hacer espuma en plancha convencional. Las espumas en plancha HR se caracterizan porque exhiben una puntuación de rebote Bashore de 55% o mayor, por ASTM 3574-95. Estas espumas tienden a prepararse usando niveles de catalizador algo más altos, en comparación con las espumas en plancha convencionales, para reducir las exigencias de energía para el curado de la espuma. Las formulaciones de espuma en plancha HR sopladas solo con agua tienden a usar niveles de agua menores que las formulaciones en plancha convencionales y de este modo producen espumas de densidad ligeramente más alta. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5, especialmente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3 partes por 100 partes de polioles de peso equivalente alto. Las densidades de espuma son típicamente de aproximadamente 32 a aproximadamente 80 kg/m³, especialmente de 33,6 a aproximadamente 48 kg/m³.

35 Se ha encontrado que los tensioactivos de silicona que se emplean comúnmente en las formulaciones de espuma en plancha HR convencionales habitualmente también se pueden usar en las formulaciones de espuma en plancha HR que usan el poliol hidroximetilado de la invención. Este es el caso incluso en formulaciones sopladas con agua que contienen niveles altos (80-100% en peso de todos los polioles) de polioles hidroximetilados. Tensioactivos adecuados de este tipo incluyen polímeros de polisiloxano que tienen grupos poliéter terminales o colgantes. Una clase adecuada de polímeros de polisiloxano incluye aquellos que contienen hasta aproximadamente 20 unidades de siloxano (sustituido o no sustituido) por molécula. Los polímeros de polisiloxano de este tipo contienen preferiblemente aproximadamente un grupo poliéter colgante por cada 3 a 8 unidades de siloxano. Los grupos poliéter colgantes preferiblemente tienen una masa atómica promedio de 200 a 1000. Los grupos poliéter colgantes son preferiblemente polímeros de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de tensioactivos de espuma HR disponibles comercialmente que son útiles incluyen tensioactivos de Dabco® DC2585, Dabco® DC5043 y Dabco® 5180, disponibles en Air Products, tensioactivo Nixax® U-2000, disponible en GE OSi Silicones, y tensioactivos Tegostab® B8681, Tegostab® B4351, Tegostab® B8631, Tegostab® 8707 y Tegostab® B8715, disponibles en Th. Goldschmidt.

50 Se puede hacer espuma moldeada según la invención transfiriendo los reactivos (composición de poliol que incluye poliéter poliol que contiene hidroximetilo, poliisocianato, agente de soplado, y tensioactivo) a un molde cerrado donde tiene lugar la reacción de generación de espuma para producir una espuma conformada. Se puede usar tanto un proceso denominado "moldeo en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, como un proceso de "moldeo en caliente", en el que el molde se calienta para impulsar el curado. Se prefieren los procesos de moldeo en frío para producir espuma moldeada de alta resiliencia. Las densidades para las espumas moldeadas tienden a estar en el intervalo de 32 a aproximadamente 80 kg/m³.

55 También se puede hacer espuma en conformidad con la invención por la vía de un proceso mecánico de espumación. En los procesos de este tipo, se bate aire, nitrógeno u otro gas en una mezcla reaccionante que contiene el poliol o los polioles de peso equivalente alto, un poliisocianato, y opcionalmente catalizadores, tensioactivos según se han descrito anteriormente, reticuladores, extensores de cadena y otros componentes. La mezcla de reacción espumada se aplica a continuación típicamente a un sustrato donde se deja que haga su curado

para formar una capa celular adhesiva. Una aplicación de espumación de particular importancia es la formación de revestimientos de suelo tales como alfombras como un almohadillado de poliuretano pegado. Dichos procesos de respaldo de material textil se describen, por ejemplo, en los documentos de patente de EE.UU. Nos. 6.372.810 y 5.908.701.

5 Se ha encontrado que la presencia del polioliol de peso equivalente alto que contiene amina terciaria ayuda a mejorar la resiliencia, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y/o elongación de la espuma, en comparación con espumas similares hechas sin el polioliol que contiene amina terciaria, pero que usan el polioliol que contiene grupo hidroximetilo. A menudo se observan mejoras en resiliencia.

10 La espuma de la invención es útil como almohadillado de muebles, asientos de automóviles, salpicaderos de automóviles, aplicaciones de envasado, otras aplicaciones de almohadillado y de gestión de energía, revestimiento de suelo y respaldo de alfombras, juntas, y otras aplicaciones para las que se usan espumas de poliuretano convencionales.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no tienen la intención de limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes están en peso salvo que se indique otra cosa.

15 **Ejemplos 1-3 y muestras comparativas A y B**

Los Ejemplos 1-3 de espuma "de caja" de poliuretano flexible en plancha se hacen en un forro de espuma de escala comercial, a partir de las formulaciones que se exponen en la Tabla 1.

20 Se hace polioliol A de poliéster que contiene hidroximetilo haciendo que reaccione estearato de 9,(10)-hidroximetilo (preparado por hidroformilación y reducción de oleato de metilo) con un poli(óxido de etileno) triol de peso molecular 625, en una relación molar de 6,51:1, usando 1012 ppm de octoato estannoso (City Chemicals Co.) como catalizador. El poliéster resultante tiene una viscosidad de 2920 cP a 25°C y un peso equivalente de hidroxilo (mediante análisis de grupo final) de 850. Se miden M_n y M_w después de eliminar los materiales de partida que no han reaccionado (principalmente compuesto iniciador) del poliéster polioliol. El poliéster tiene un M_n de 3118, un M_w de 5295, y una polidispersión de 1,7. El poliéster polioliol A que contiene hidroximetilo tiene un promedio de aproximadamente 3,67 grupos hidroxilo/molécula. Su estructura corresponde a la estructura I, en donde X es -O- y los grupos A son grupos A1 en los que m es 7 u 8 y n es 8 o 7. El poliéster contiene un promedio de aproximadamente 7,9 grupos A/molécula de poliéster.

30 El Ejemplo 1 de espuma de poliuretano se prepara usando el siguiente procedimiento general. Las espumas se someten a evaluación de propiedades físicas usando el método de ensayo de ASTM referencia D 3574-95, con los resultados que se indican en la Tabla 1. Las propiedades se miden sobre muestras obtenidas del centro del bollo de espuma. La muestra comparativa A se hace de la misma manera, usando una formulación de espuma según se expone en la Tabla 1:

Tabla 1

| Componente | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Muestra Comp. A * | Muestra Comp. B * |
|---|--------|--------|---------|-------------------|-------------------|
| Poliéster polioliol A ¹ | 44 pbp | 44 pbp | 44 pbp | 50 pbp | 50 pbp |
| Poliéster polioliol A que contiene hidroximetilo | 50 pbp | 50 pbp | 50 pbp | 50 pbp | 50 pbp |
| Polioliol A que contiene amina terciaria ² | 6 pbp | 6 pbp | 6,6 pbp | 0 pbp | 0 pbp |
| Agua | 3,35 | 3,35 | 3,35 | 3,35 | 3,35 |
| Tensioactivo de silicona A ³ | 0,6 | 0,8 | 0,9 | 0 | 0 |
| Tensioactivo de silicona B ⁴ | 0 | 0 | 0 | 1,0 | 1,0 |
| Catalizador de amina terciaria ⁵ | 0 | 0 | 0,02 | 0,07 | 0,07 |
| Catalizador de organoestaño ⁶ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,13 | 0,13 |
| TDI 80/20 ⁷ (índice) | 108 | 108 | 108 | 108 | 108 |
| Propiedades | | | | | |
| Densidad, kg/m ³ | 25,3 | 25,7 | 25,4 | 24,6 | 24,7 |

ES 2 399 843 T3

| Componente | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Muestra Comp. A * | Muestra Comp. B * |
|--|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|
| Elongación a la rotura, % | 168 | 162 | 185 | 167 | 167 |
| Resistencia a la tracción, kPa | 110 | 102 | 98 | 91 | 85 |
| Resistencia al desgarro, N/m | 612 | 517 | 453 | 432 | 447 |
| Resiliencia, % | 38 | 40,0 | 39,3 | 36 | 36,3 |
| Deformación permanente a la compresión al 90%, % | 7,6 | 8,0 | 7,7 | 6,6 | 5,7 |
| Deformación remanente a la compresión al 50%, % | 3,6 | 4,5 | 3,4 | 3,2 | 3,1 |
| CFD al 50% (kPa) | 3,4 | 3,6 | 3,1 | 3,0 | 3,0 |
| IFD al 25% (N) | 108 | 116 | 105 | 104 | 104 |
| IFD al 40% (N) | 136 | 143 | 128 | 124 | 123 |
| IFD al 65% (N) | 254 | 264 | 223 | 229 | 223 |
| Factor de comodidad | 2,34 | 2,3 | 2,1 | 2,2 | 2,1 |
| Flujo de aire, ft ³ /min (L/min) | 2,46 | 2,7 | 1,4 | 2,67 | 2,7 |
| Conteo de celdillas | 13/14 | N.D. | N.D. | 12/13 | N.D. |

5
10

* No es ejemplo de la invención. Las Muestras comparativas A y B representan muestras duplicadas. ¹ Copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de 87,7% en peso de óxido de propileno y 12,3% en peso de óxido de etileno, peso equivalente de 1168. ² Poliéter iniciado con bis-(3-dimetilaminopropil) amina de peso equivalente de 1000 que tiene bloques internos de poli(óxido de propileno) y bloques externos aleatorios de interpolimero de óxido de propileno/óxido de etileno. ³ Tensioactivo de organosilicona que se vende en el comercio por Air Products and Chemicals como tensioactivo Niox® L-620. ⁴ Tensioactivo de organosilicona que se vende en el comercio por Air Products and Chemicals como tensioactivo Niox® L-703. ⁵ Bis(dimetilaminoetil)éter, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals como catalizador Niox® A-99. ⁶ Octoato estannoso. ⁷ Mezcla 80/20 en peso de diisocianato de isómeros 2,4- y 2,6- de tolueno.

15

Los ejemplos 1-3 de espuma exhiben resistencias a la tracción y al desgarro significativamente aumentadas, sin sacrificar la elongación, y una mejora significativa en resiliencia, en comparación con las Muestras comparativas A y B. Los ejemplos 1 y 2 de espuma también exhiben soporte de carga y factor de comodidad mayores, aproximadamente a la misma densidad.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano que comprende poner en contacto un poliisocianato orgánico con una composición de polioliol que contiene una mezcla de polioles que tienen un peso equivalente de al menos 400, en presencia de un agente de soplado y un tensioactivo de silicona, en condiciones tales que el poliisocianato reacciona con la composición de polioliol y el agente de soplado produce un gas, para formar un poliuretano celular y/o un polímero de polurea, en donde (1) al menos 10% en peso del polioliol o los polioles de peso equivalente alto es uno o más poliéster polioles que contienen hidroximetilo preparados haciendo que reaccionen un ácido graso que tiene de 12 a 26 átomos de carbono y que contiene grupo hidroximetilo, o un éster de dicho ácido graso que contiene grupo hidroximetilo, con un compuesto iniciador de polioliol o poliamina que tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria, tales que el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo contiene un promedio de al menos 1,3 unidades que se repiten derivadas del ácido graso o éster que contiene grupo hidroximetilo respecto al número total de grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria en el compuesto iniciador, y el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta 15.000 y (2) al menos 3% en peso de los polioles de peso equivalente alto es al menos un poliéter o poliéster polioliol que contiene al menos un grupo amina terciaria.

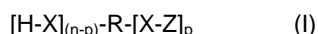
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el al menos un poliéter o poliéster polioliol que contiene al menos un grupo amina terciaria es un poliéter que se inicia con N,N-dimetil propilentriamina, 3,3'-diamino-N-metil dipropilamina, 3,3'-diamino-N-etil dipropilamina, 2,2'-diamino-N-metil dietilamina, N-metil dietanolamina, N-metil dipropanolamina, N-(2-hidroxietil)-N-metil-1,3-propanodiamina; N-(2-hidroxietil)-N-metil-1,2-etanodiamina; N,N'-bis(3-aminopropil) etilendiamina; tripropilpentetramina, tetrapropilpentetramina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-tris(hidroximetil)aminometano, dimetilamino etanolamina, hidroxietiloxazolidina, N-metil-ciclohexilamina, 3,3'-diamino-N-metil dipropilamina, 2,2'-diamino-N-metil dietilamina, 2,3-diamino-N-metil etilpropilamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, N,N-dimetil-N'-etil etilendiamina, N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, 5-amino-1,3-diisopropil-5-hidroximetilhexahidropirimidina, 2,2-bis(4,5-dimetilimidazol), 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno, diciandiamida, 1,1,3,3-tetrametil guanidina, 2-amino-pirimidina, 3-pirrolidinol, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 1-amino-4-metil piperazina, 2-aminopirimidina, 1-(3-aminopropil) imidazol, 3-quinuclidinol, 3-hidroximetilquinuclidina, 7-amino-1,3,5-triazaadamantano, 1-metil-4-[N-metil-N[2-amino-2-metil propil)amino] piperadina y 7-(N-(2-nitroisobutilamino))-1,3,5-triazaadamantano, o una mezcla de dos o más de los mismos.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el al menos un poliéter o poliéster polioliol que contiene al menos un grupo amina terciaria contiene un promedio de al menos un grupo amina terciaria colgante por molécula.

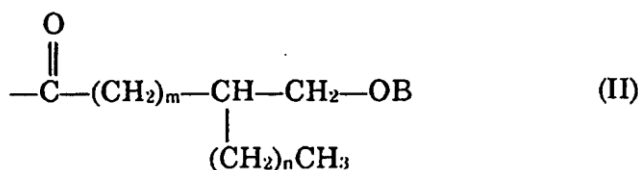
4. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el al menos un poliéter o poliéster polioliol que contiene al menos un grupo amina terciaria constituye de 3 a 60 por ciento en peso de los polioles de peso equivalente alto.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde el al menos un poliéter o poliéster polioliol que contiene al menos un grupo amina terciaria constituye de 3 a 25 por ciento en peso de los polioles de peso equivalente alto.

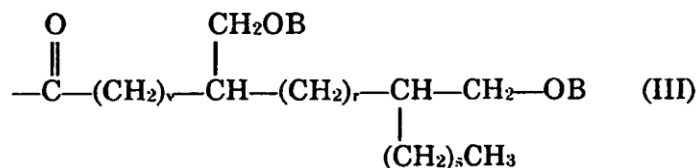
6. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el poliéster polioliol que contiene grupo hidroximetilo se representa mediante la estructura promedio:



en donde R es el resto de un compuesto iniciador que tiene n grupos hidroxilo y/o amina primaria o secundaria, donde n es al menos dos; cada X es independientemente -O-, -NH- o -NR'- en que R' es un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo, o aralquilo sustituido de manera inerte, p es un número de 1 a n que representa el número promedio de grupos [X-Z] por molécula de poliéster polioliol que contiene hidroximetilo, Z es una cadena lineal o ramificada que contiene uno o más grupos A, con la condición de que el número promedio de grupos A por molécula sea $\geq 1,3$ veces n, y cada A se seleccione independientemente del grupo que consiste en A1, A2, A3, A4 y A5, con la condición de que al menos algunos grupos A sean A1, A2 o A3, en donde además A1 es:

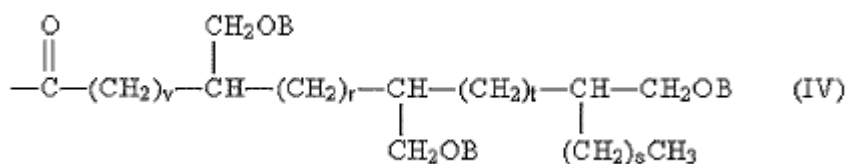


en donde B es H o un enlace covalente a un átomo de carbono carbonílico de otro grupo A; m es un número mayor que 3, n es mayor o igual a cero y m + n es de 8 a 22; A2 es:



en donde B es como antes, v es un número mayor que 3, r y s son cada uno números mayores o iguales a cero, siendo v + r + s de 6 a 20;

A3 es:



5

en donde B, v, cada uno de r y s son como se han definido antes, t es un número mayor o igual a cero, y la suma de v, r, s y t es de 5 a 19;

A4 es:



10 donde w es de 10 a 24, y

A5 es:



donde R'' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido al menos con un grupo éter cíclico

15 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el número de grupos A por molécula de poliéster poliol que contiene grupo hidroximetilo es de 1,3 a 10 veces n.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde los grupos A contienen un promedio de 0,9 a 1,3 grupos -CH₂O-/grupo A.

9. El procedimiento de la reivindicación 1 que es un procedimiento para espuma en plancha.

10. El procedimiento de la reivindicación 3 que es un procedimiento para espuma en plancha.

20 11. El procedimiento de la reivindicación 8 que es un procedimiento para espuma en plancha.

12. El procedimiento de la reivindicación 1 en donde el agente de soplado incluye agua.

13. El procedimiento de la reivindicación 9 en donde el agente de soplado incluye agua.

14. El procedimiento de la reivindicación 10 o la reivindicación 11 en donde el agente de soplado incluye agua.

15. Una espuma elaborada en conformidad con el procedimiento de cualquier reivindicación anterior.