

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 058**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2009 E 09763594 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2288636**

54 Título: **Prepolímeros de polioli de polioles basados en aceite natural y espumas de poliuretano flexibles correspondientes**

30 Prioridad:

12.06.2008 US 60965

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

16.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CASATI, FRANCOIS y
MUNSHI, IMRAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 058 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

Prepolímeros de polioliol de polioles basados en aceite natural y espumas de poliuretano flexibles correspondientes.

Antecedentes

Campo de la invención

- 5 De manera general, las realizaciones de la presente invención se refieren a la producción de poliuretano; de manera más específica a prepolímeros de polioliol útiles en la producción de espuma de poliuretano.

Descripción de la Técnica Relacionada

10 Los poli(polioles de éter) basados en la polimerización de óxidos de alquileo, poli(polioles de éster) o sus combinaciones, son, junto con los isocianatos, los componentes principales de un sistema de poliuretano. Una clase de polioles son los polioles convencionales basados en petróleo, y otra clase son los polioles preparados a partir de aceites vegetales u otras corrientes de alimentación renovables. Estos polioles son denominados polioles basados en aceite natural (NOBP). Los polioles basados en aceite natural pueden ser vendidos y comercializados como componentes de mezclas de polioles que, con frecuencia, pueden incluir polioles convencionales basados en petróleo. Debido a que los polioles basados en aceites naturales contienen grupos grasos, es decir, cadenas largas de hidrocarburos saturados y/o insaturados, los polioles basados en aceites naturales tienen características hidrófobas y, por tanto, puede que no sean miscibles o, de lo contrario, compatibles con los polioles convencionales basados en petróleo. Además, los polioles basados en aceites naturales pueden presentar una densidad menor que la de los polioles convencionales basados en petróleo. Esta diferencia de densidades puede también ser un factor que contribuye a la separación de fases y a la turbidez de las mezclas de polioles.

20 La calidad de las mezclas de polioles puede estar ligada a la calidad del producto de poliuretano. Por ejemplo, la separación de fases en las mezclas de polioles y la incompatibilidad de la mezcla con agua puede dar como resultado espumas de poliuretano que exhiben retracción, granallado grande o perforación grande. La calidad de la mezcla de polioles también puede ser un factor cuando se usan polioles basados en aceites naturales como alternativa a los poli(polioles de éster) convencionales en la fabricación de espumas flexibles de material esponjado en bloques que se encuentran laminados a la llama sobre materiales textiles u otras superficies. Una estructura celular regular de dichas espumas puede resultar preferida para una adhesión optimizada y para el carácter óptico/visual del material compuesto, con frecuencia usado en tapicería de asientos de automóvil o prendas de ropa.

25 Por tanto, se necesita un polioliol basado en aceite natural que sea más compatible con agua y/o otros polioles y que sea capaz de proporcionar una estructura celular regular.

30 Resumen

Las realizaciones de la presente invención satisfacen las necesidades de un polioliol basado en aceite natural que es más compatible con agua y/u otros polioles y que se puede usar para producir una espuma flexible de material esponjado en bloques con estructura celular regular. Las realizaciones de la presente invención también mejoran el control del tamaño celular de la espuma lo que puede dar como resultado un mejor aspecto de la espuma, capacidad de transpiración de la espuma o dureza de la espuma. Por ejemplo, en la presente memoria, se describe un prepolímero de polioliol basado en aceite natural que se puede usar en la preparación de una espuma de poliuretano. El prepolímero de polioliol exhibe una compatibilidad mejorada por un lado con agua y por otro con polioles convencionales basados en petróleo, y por tanto permite el uso de polioles de peso molecular elevado basados en fuentes renovables en la producción de poliuretano.

40 En una realización de la invención, se proporciona un prepolímero de polioliol que presenta al menos un grupo de uretano. El prepolímero de polioliol incluye un producto de reacción de al menos un isocianato y un polioliol basado en un aceite natural hidroformilado. La mezcla de polioliol incluye al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polioliol basado en un aceite natural hidroformilado. Para obtener el prepolímero de polioliol, se hace reaccionar el isocianato con un índice de isocianato de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80, y el prepolímero de polioliol presenta una viscosidad de entre aproximadamente 3000 mPa·s y aproximadamente 30000 mPa·s a 25 grados Celsius.

50 En una realización de la invención, se proporciona una espuma de poliuretano flexible. La espuma de poliuretano incluye el producto de un producto de reacción de al menos: a) al menos un prepolímero de polioliol, en el que al menos un prepolímero de polioliol incluye un producto de reacción de al menos un primer isocianato y una mezcla de polioles, en el que la mezcla de polioles incluye al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polioliol basado en un aceite natural hidroformilado, se hace reaccionar al menos un primer isocianato con un índice de isocianato de aproximadamente 5 a aproximadamente 80, y el prepolímero de polioliol presenta una viscosidad de entre aproximadamente 3000 mPa·s a 25° Celsius; y b) al menos un segundo isocianato, que puede ser el mismo o diferente del al menos un primer isocianato.

En otra realización, se proporciona un método para producir un prepolímero de polioliol. El método incluye proporcionar al menos un polioliol basado en un aceite natural hidroformilado y otro polioliol fabricado a partir de petróleo. El polioliol o la mezcla de polioliols se hace reaccionar con al menos un isocianato con un índice de isocianato entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 para formar al menos un prepolímero de polioliol, de manera que el prepolímero de polioliol presente una viscosidad de entre aproximadamente 3000 mPa·s y aproximadamente 30.000 mPa·s a 25° C.

En otra realización se proporciona un método para formar poliuretano flexible. El método incluye formar al menos un prepolímero de polioliol proporcionando una mezcla de polioliols que comprende al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polioliol basado en un aceite natural hidroformilado, y hacer reaccionar la mezcla de polioliols con al menos un isocianato con un índice de isocianato de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80, para formar un prepolímero de polioliol, de manera que el prepolímero de polioliol presente una viscosidad de entre aproximadamente 3000 mPa·s y aproximadamente 30.000 mPa·s a 25° Celsius. Se hace reaccionar el menos un prepolímero de polioliol con al menos un isocianato secundario, que puede ser igual o diferente del al menos un primer isocianato, para formar una espuma de poliuretano.

Descripción detallada

Las realizaciones de la presente invención proporcionan prepolímeros de polioliol útiles en la producción de espuma de poliuretano. Los prepolímeros de polioliol exhiben escasa o nula separación de fases, incluso con una cantidad importante de agua presente. Los prepolímeros de polioliol también tienen viscosidades mayores que las mezclas de polioliols similares (que no contienen prepolímeros) y se pueden usar en la producción de espumas flexibles con una estructura celular regular.

Se pueden usar los prepolímeros de polioliol para formar espumas de poliuretano. Las viscosidades elevadas de los prepolímeros de polioliol pueden contribuir a controlar la estructura celular de las espumas de poliuretano a medida que se forman las espumas. Por ejemplo, por medio del uso de los prepolímeros de polioliol, de acuerdo con las realizaciones de la invención, es posible controlar la estructura celular de manera que las espumas puedan tener un tamaño celular diferente y no presenten agujeros de perforación mayores que aproximadamente 0,5 mm de diámetro. Un mayor control de la estructura celular puede desempeñar un factor durante los procesos de laminado a la llama en los que la espuma se une o se adhiere a un substrato tal como madera, un material textil, metal, papel metalizado u otro polímero (por ejemplo, una película u otra espuma) y puede resultar preferido por cuestiones estéticas.

Los prepolímeros de polioliol se pueden fabricar preparando una mezcla de polioliols y haciendo reaccionar la mezcla con un isocianato. La mezcla de polioliols incluye al menos un polioliol basado en un aceite natural hidroformilado y al menos un polioliol convencional basado en petróleo. Se contempla cualquier proporción de polioliol basado en aceite natural con respecto a polioliol convencional basado en petróleo. La proporción puede estar entre aproximadamente 10:90 y aproximadamente 90:10 partes en peso basado en el peso combinado del polioliol basado en caucho natural y el polioliol convencional basado en petróleo. En una realización la proporción se encuentra entre aproximadamente 20:80 y aproximadamente 80:20. En otra realización la proporción se encuentra entre aproximadamente 40:60 y aproximadamente 60:40. En otra realización la proporción es de aproximadamente 50:50.

Los polioliols basados en aceite natural hidroformilado son polioliols basados en, o procedentes de, fuentes de corriente de alimentación renovables, tales como aceites de semillas de plantas naturales y/o modificados genéticamente (GMO) y/o grasas de fuentes animales. Dichos aceites y/o grasas generalmente están formados por triglicéridos, es decir, ácidos grasos unidos juntos con glicerol. Se prefieren aceites vegetales que tienen al menos aproximadamente 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en el triglicérido. Preferentemente, el producto natural contiene al menos aproximadamente 85 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de aceites vegetales apropiados incluye, por ejemplo, el aceite de ricino, soja, oliva, cacahuete, colza, maíz, sésamo, algodón, colza, cártamo, linaza, palma, pepitas, grosella negra, pipas de calabaza, semilla de borraja, germen de madera, pipas de albaricoque, pistacho, almendra, nuez de macadamia, aguacate, falso espinoso, cáñamo, avellana, onagra, rosa salvaje, abrojo, nuez, girasol, semilla de jatrofa o una de sus combinaciones. De manera adicional, también se pueden usar aceites obtenidos a partir de organismos, tales como algas. Ejemplos de productos animales incluyen manteca de cerdo, sebo de ternera, aceites de pescado y sus mezclas. También se puede usar una combinación de aceites/grasas basados en vegetales y animales.

Para su uso en la producción de espumas de poliuretano, se puede modificar el material natural para dar lugar a grupos reactivos de isocianato del material o para aumentar el número de grupos reactivos de isocianato del material. Dichos grupos reactivos pueden ser un grupo hidroxilo. Se pueden usar varias químicas para preparar los polioliols naturales basados en aceite. Dichas modificaciones de una fuente renovable, incluyen, por ejemplo, epoxidación, hidroxilación, ozonólisis, esterificación, hidroformilación o alcoxilación. Dichas modificaciones resultan conocidas comúnmente en la técnica y se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.534.907, 4.640.801, 6.107.433, 6.121.398, 6.897.283, 6.891.053, 6.962.636, 6.979.477 y en las publicaciones PCT Nos. WO 2004/020497, WO 2004/096744, y WO 2004/096882.

- Tras la producción de dichos polioles por medio de modificación de los aceites naturales, se pueden alcoxilar más los productos modificados. El uso de óxido de etileno (EO) o mezclas de EO con otros óxidos, tales como óxido de propileno (PO) u óxido de butileno (BO) introduce restos hidrófilos en el interior del poliol. En una realización, el producto modificado experimenta alcoxilación con suficiente EO para producir un poliol basado en aceite natural con entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 60% en peso de EO; preferentemente entre aproximadamente 20% en peso y aproximadamente 40% en peso de EO.
- En otra realización, los polioles basados en un aceite natural se obtienen por medio de un proceso de multi-etapa en el que las grasas/aceites animales o vegetales se someten a transesterificación y se recuperan los ácidos grasos constituyentes. Esta etapa va seguida de la hidroformilación de los dobles enlaces carbono-carbono de los ácidos grasos constituyentes para formar grupos de hidroximetilo, y posteriormente formar un poliéster o poliéter/poliéster por medio de reacción del ácido graso hidroximetilado con un compuesto iniciador apropiado. Dicho proceso de multi-etapa resulta conocido comúnmente en la técnica, y se describe, por ejemplo, en las publicaciones Nos. WO 2004/096882 y 2004/096883. El proceso de multi-etapa tiene como resultado la producción de poliol con restos tanto hidrófobos como hidrófilos, lo que da lugar a una miscibilidad mejorada por un lado con agua y por otro con polioles convencionales basados en petróleo.
- El iniciador para su uso en el proceso de multi-etapa para la producción de los polioles procedentes de aceite natural puede ser cualquier iniciador usado en la producción de polioles convencionales basados en petróleo. El iniciador se puede seleccionar entre el grupo que consiste en neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina; alcanodiolos tales como 1,6-hexanodiol y 1,4-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol, trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etileno diamina; dietileno triamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; Alcohol dimerol (diol de 36 carbonos disponible en Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol sus combinaciones. En determinadas realizaciones, el iniciador es seleccionado entre el grupo que consiste en glicerol; etilenglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; etileno diamina; pentaeritritol; dietileno triamina; sorbitol; sacarosa; o cualquiera de los anteriormente mencionados en los que al menos uno de los grupos alcohol o amina presentes en el mismo ha sido sometido a reacción con óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas; y sus combinaciones. En una realización de la invención, el iniciador es glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol y/o sus mezclas.
- En una realización, los iniciadores están alcoxilados con óxido de etileno o una mezcla de óxido de etileno y al menos otro óxido de alquileo para dar lugar a un iniciador alcoxilado con un peso molecular entre aproximadamente 200 y aproximadamente 6000, preferentemente entre aproximadamente 500 y aproximadamente 3000, más preferentemente entre aproximadamente 500 y aproximadamente 1000.
- Otros iniciadores incluyen otros compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina. Iniciadores de poliamina ejemplares incluyen etileno diamina, neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminoetiltriciclodecano; bisaminociclohexano; dietileno triamina; bis-3-aminopropil metilamina; varios isómeros de trietilentetramina de tolueno diamina; difenilmetano diamina; N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletanolamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, N,N-dimetildipropilenetriamina, aminopropil-imidazol.
- La funcionalidad de al menos un poliol basado en aceite natural se encuentra por encima de aproximadamente 1,5 y de manera general no es mayor que aproximadamente 6. En una realización, la funcionalidad se encuentra por debajo de aproximadamente 4. El número de hidroxilo de al menos un poliol basado en aceite natural se encuentra por debajo de aproximadamente 300 mg KOH/g, preferentemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 300, más preferentemente entre aproximadamente 60 y aproximadamente 200. En una realización, el número de hidroxilo se encuentra por debajo de aproximadamente 100.
- El nivel de corriente de alimentación renovable en el poliol basado en aceite natural puede variar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100%, normalmente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 90%.
- También se puede usar la combinación de dos tipos o más de polioles basados en aceite natural, bien para maximizar el nivel de aceite de semilla en la formulación de espuma o bien para optimizar el procesado de espuma y/o las características específicas de espuma, tales como resistencia al envejecimiento en húmedo.
- De manera general, la viscosidad medida a 25° C de los polioles basados en aceite natural es menor que aproximadamente 6.000 mPa·s. Preferentemente, la viscosidad es menor que aproximadamente 4.000 mPa·s, más preferentemente menor que 3.000 mPa·s.
- El poliol convencional basado en petróleo incluye materiales que tienen al menos un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo capaz de experimentar reacción con un isocianato, y que no tiene partes del material procedentes de un aceite vegetal o animal. Los polioles convencionales basados en petróleo son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en el presente documento y cualquier otro poliol disponible comercialmente.

También se pueden usar las mezclas de uno o más polioles y/o uno o más polioles para generar los productos de poliuretano de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

Los polioles representativos incluyen: poliéter-polioles, poliéster-polioles, resinas de acetal con grupos terminales polihidroxilo, aminas y poliaminas con grupos terminales hidroxilo. Polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles basados en poli(carbonato de alquileo) y polioles basados en polifosfato. Se prefieren los polioles preparados añadiendo óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, con un iniciador que tenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. La catálisis para la presente polimerización puede ser bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. Los iniciadores apropiados para los polioles basados en aceites naturales también resultan apropiados para al menos un poliol convencional basado en petróleo.

Al menos un poliol convencional basado en petróleo puede, por ejemplo, ser homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los cuales el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) con terminación de óxido de etileno y copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno con terminación de óxido de etileno de óxido de etileno. Para las aplicaciones de espuma de material esponjado en bloques, preferentemente dichos poliéteres contienen 2-5, especialmente 2-4, y preferentemente 2-3 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 el material esponjado en bloques de alta elasticidad y las aplicaciones de espuma moldeada, preferentemente dichos poliéteres contienen 2-6, especialmente 2-4 de 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. Cuando se usan mezclas de polioles, la funcionalidad media nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) estará preferentemente dentro de los intervalos especificados anteriormente. Para las espumas viscoelásticas, se usan polioles de cadena corta con números de hidroxilo por encima de 150. Para la producción de espumas semi-rígidas, es preferible el uso de un poliol trifuncional con un número de hidroxilo de 30 a 80.

Los polioles de poliéter pueden contener baja insaturación terminal (por ejemplo, menos que 0,02 meq/g o menos que 0,01 meq/g), tal como los preparados usando los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC). Típicamente, los polioles de poliéster contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400-1500.

Tras formar la mezcla de polioles que incluye al menos un poliol basado en aceite natural y al menos un poliol convencional basado en petróleo, se añade al menos un isoocianato y se hace reaccionar con la mezcla de polioles para formar un prepolímero de poliol. Se añade al menos un isocianato a la mezcla de polioles con un índice de isocianato de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80. Todos los valores individuales y sub-intervalos entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 se encuentran incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de isocianato puede estar entre un límite inferior de aproximadamente 5, 8, 10, 12, 20, 25 ó 30 y un límite superior de aproximadamente 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 ó 80. Por ejemplo, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 8 y aproximadamente 80; o de manera alternativa, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 70; o de manera alternativa, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60; o de manera alternativa, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 25 y aproximadamente 50; o de manera alternativa, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50; o de manera alternativa, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 25 y aproximadamente 45; o de manera alternativa, el índice de isocianato puede estar entre aproximadamente 30 y aproximadamente 40. El índice isocianato es la proporción de grupos isocianato con respecto a átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en la formulación, expresado en porcentaje. De este modo, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato actualmente usado en la formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para hacer reaccionar la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato usada en la formulación. De este modo, a un índice de isocianato de 50 o menos (una cantidad no estequiométrica), se hace reaccionar no más que la mitad de los sitios reactivos de isocianato de los polioles. De este modo, los sitios reactivos de isocianato que no han reaccionado se encuentran libres para reaccionar con isocianatos adicionales tras la formación de una espuma de poliuretano.

Los isocianatos que se pueden usar en las diferentes realizaciones de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos e isocianatos aromáticos. Al menos un isocianato que se puede usar puede ser un monoisocianato, diisocianato y/o un poliisocianato.

Ejemplos de isocianatos aromáticos apropiados incluyen isocianato de bencilo, los isómeros 4,4'-, 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), sus mezclas y sus mezclas MDI poliméricas y monoméricas, toluen-2,4- y 2,6-diisocianato (TDI), m- y p- fenilendiisocianato, clorofenil-2,4-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difeniléterdiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter.

Se pueden usar mezclas de isocianatos tales como las mezclas comercialmente disponibles de los isómeros 2,4- y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de esta invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilendifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI.

Ejemplos de isocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano, 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos anteriormente mencionados y sus mezclas.

La mezcla de polioles y al menos un isocianato se mezclan como resulta conocido en la técnica. Los reactivos se pueden hacer reaccionar y se agitan a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, tales como hasta aproximadamente 100° C. La mezcla de polioles y al menos un isocianato se pueden agitar durante unos pocos segundos o minutos (por ejemplo aproximadamente 2 minutos) hasta aproximadamente un día o más. Además, la mezcla de polioles y al menos un isocianato se pueden calentar y mantener a temperaturas elevadas para favorecer la formación del prepolímero. Se pueden usar temperaturas de hasta aproximadamente 100° C durante aproximadamente 1 hora y 24 horas. En una realización, la mezcla de polioles y al menos un isocianato se calientan entre aproximadamente 5 horas y aproximadamente 7 horas. En una realización, la mezcla de polioles y al menos un isocianato se calientan durante aproximadamente 6 horas a aproximadamente 70° C. La reacción para producir el prepolímero puede ser no catalizada o catalizada, por ejemplo con una amina, un poliol iniciado con amina o una sal de metal.

Puede apreciarse que debido a los hidroxilos primarios con generalmente más sitios reactivos que los hidroxilos secundarios, es posible ajustar el tipo de polioles y los niveles de hidroxilos primarios para obtener la ramificación de poliol deseada. De manera adicional, el tipo de poliisocianato(s), es decir la funcionalidad y la reactividad, también pueden presentar un impacto en las propiedades finales del prepolímero.

Los prepolímeros de poliol resultantes, de acuerdo con varias realizaciones de la invención, tienen viscosidades que son mayores que las viscosidades de las mezclas de polioles de las cuales están formados. Los prepolímeros de poliol tiene viscosidades de entre aproximadamente 3000 mPa-s y aproximadamente 30000 mPa-s a 25° C y número de OH de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5. En una realización, la viscosidad puede ser de entre aproximadamente 3000 mPa-s y aproximadamente 7000 mPa-s. Las viscosidades de los prepolímeros de poliol son similares a las de los polioles de poliéster que se usan comúnmente en la producción de espumas destinadas a laminado a la llama. Además, haciendo reaccionar los polioles basados en aceite natural con una cantidad no estequiométrica de isocianato para mantener los grupos reactivos de isocianato libres, se modifica el equilibrio de carácter hidrófobo-carácter hidrófilo de los polioles basados en aceite natural. De manera adicional, los prepolímeros de poliol presentan densidades o masas volumétricas mayores en comparación con las mezclas de poliol y los polioles que los componen. Los cambios son el resultado de que la formación de prepolímeros de poliol mejora la compatibilidad de los polioles basados en aceite natural con otros polioles y con agua. La adición de agentes de reticulación u otros aditivos o sustancias de relleno, incluyendo los polioles de copolímero, tales como SAN (estireno-acrilonitrilo) también puede contribuir a ajustar la viscosidad de los prepolímeros, el equilibrio de carácter hidrófobo-carácter hidrófilo, la reactividad y la densidad.

Puede que sea posible añadir agua a los prepolímeros de poliol sin que se observe separación alguna de fases a concentraciones de agua de hasta aproximadamente 20% basado en el peso total de prepolímero de poliol y agua. En una realización, no se observa separación de fases a concentraciones de agua de hasta aproximadamente 10%. En otra realización, no se observa separación de fases a concentraciones de agua de hasta aproximadamente 5%.

Se piensa que por medio del uso de prepolímeros de poliol de varias realizaciones de la invención para producción de espuma, es posible mejorar el control de la estructura celular de la espuma, en comparación con el caso de cuando se usa directamente la mezcla de polioles sin formación previa de un prepolímero de poliol. Se piensa que debido a que los polioles de prepolímero tienen una viscosidad mayor que los polioles basados en aceite natural que no contienen prepolímero, los prepolímeros de poliol pueden contribuir a estabilizar el crecimiento de la espuma al tiempo que evitan o minimizan la coalescencia. Además, la elevada viscosidad de los prepolímeros de poliol sirve de ayuda cuando se usan tensioactivos de baja actividad o tensioactivos que proporcionan estructuras celulares regulares. En general, se preparan las espumas de poliuretano por medio de mezcla de un isocianato, tal como los isocianatos listados anteriormente, o sus combinaciones, y el prepolímero de poliol en presencia de un agente de soplado, catalizador(es), tensioactivo(s) y otros ingredientes opcionales según se desee. También se pueden añadir polioles adicionales (tales como listados anteriormente) y/o polioles poliméricos al prepolímero de poliol antes de hacer reaccionar el prepolímero de poliol con el isocianato. Las condiciones para la reacción son tales que la composición de poliisocianato y poliol 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 de reacción.

La composición de poliol también puede incluir uno o más catalizadores para la reacción del poliol (y agua, si se encuentra presente) con el poliisocianato. Se puede usar cualquier catalizador de uretano apropiado, incluyendo compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos de isocianato y compuestos organometálicos.

5 Compuestos de amina terciaria ejemplares incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametilendiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperacina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetilisopropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilamino-propilamina y dimetilbencilamina. Los catalizadores organometálicos de ejemplo incluyen catalizadores organomercurícos, organoplúmbicos, organoférricos y organoestánnicos, siendo preferidos entre éstos los catalizadores organoestánnicos. Los catalizadores de estaño apropiados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como di-laurato de dibutilestaño. También se puede emplear de manera opcional un catalizador para la trimerización de isocianatos, que dan lugar a isocianurato, en la presente memoria. La cantidad de catalizadores de amina puede variar de 0,02 a 5 por ciento en la formulación o se pueden usar catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación.

10 De manera adicional, puede resultar deseable emplear otros ingredientes en la preparación de los polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales se encuentran emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, retardadores de llama, colorantes, antioxidantes, agentes de refuerzo, sustancias de relleno, incluyendo espuma de poliuretano en forma de polvo.

15 La espuma de material esponjado en bloques se puede preparar por medio de mezcla de los ingredientes de espuma y colocándolos en una cuba u otro recipiente en el cual se produce la reacción de la mezcla de reacción, crece libremente frente a la atmósfera (en ocasiones bajo una película u otro recubrimiento flexible) y experimenta curado. En la producción de espuma en placas a escala comercial, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de estos) se bombean independientemente a una cabeza de mezclador donde se mezclan y se dispensan a un transportador recubierto con papel o plástico. En el transportador la espuma se forma y se cura formando una cañamiza de espuma. Típicamente, las espumas resultantes presentan una densidad de aproximadamente 10 kg/m³ a 80 kg/m³, especialmente de aproximadamente 15 kg/m³ a 60 kg/m³, preferentemente de aproximadamente 17 kg/m³ a 50 kg/m³.

20 Una formulación de material esponjado en bloques puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 partes en peso por cada 100 partes en peso de poliol a presión atmosférica. A presión reducida estos niveles se reducen.

25 La espuma de material esponjado en bloques de elevada elasticidad (material esponjado en bloques HR) se puede preparar con métodos similares a los usados para preparar la espuma convencional de material esponjado en bloques pero usando polioles de peso equivalente más elevado. Las espumas de material esponjoso en bloques de HR se caracterizan por exhibir una puntuación de rebote de bola de 45% o más, por ASTM 3574.03. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 partes por cada 100 partes (equivalente elevado) en peso de los polioles. Las espumas viscoelásticas se preparan por medio del uso de mezclas de polioles e isocianatos que conducen a la formación de un polímero con un Tg (temperatura vítrea) próxima a temperatura ambiente. Normalmente, estas espumas presentan densidades mayores que 40 kg/m³ y hasta 100 kg/m³.

30 La espuma moldeada se puede preparar de acuerdo con la invención transfiriendo los reactantes (composición de poliol que incluye copoliéster, poliisocianato, agente de soplado y tensioactivo) a un molde cerrado en el que tiene lugar la reacción de formación de espuma para producir la espuma conformada. Se puede usar el proceso denominado "de molde en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o el proceso de "moldeo en caliente", en el que el molde se calienta para producir el curado. Para producir espuma moldeada de alta elasticidad se prefieren los procesos de moldeo en frío. Las densidades de las espumas moldeadas generalmente varían entre 30 y 60 kg/m³.

35 Existen varias posibilidades para implementar las realizaciones de la invención, tales como la pre-reacción en línea del poliol con parte del isocianato, antes de la formación de espuma, la desgasificación de las materias primas, el calentamiento o enfriamiento de los polioles e isocianato. Aunque el isocianato usado para preparar el prepolímero puede ser diferente del usado para producir la espuma final, en una realización se usa el mismo isocianato en ambas etapas.

40 Las aplicaciones de las espumas producidas por medio de los procesos descritos en el presente documento son conocidas en la industria y se describen en Polyurethane Handbook, por G.Oetel, Hanser publisher. Las espumas viscoelásticas, flexibles y semi-rígidas encuentran utilidad en aplicaciones tales como mobiliario, suelas para calzado, asientos de automóvil, viseras de parasol, volantes, aplicaciones de envasado, reposabrazos, paneles para puertas, partes de aislamiento acústico, otras aplicaciones de almohadillado y gestión de energía, entramado de fondo para alfombras, salpicaderos y otras aplicaciones para las cuales se usan espumas de poliuretano flexibles convencionales. Otras aplicaciones incluyen revestimientos, adhesivos y elastómeros.

45 Las realizaciones de la invención incluyen laminados con al menos una espuma preparada usando el prepolímero de poliol descrito en el presente documento y al menos un substrato unido directamente a la espuma por medio del uso de un proceso de unión térmica, preferentemente una unión de llama o un proceso de soldadura de alta frecuencia, como se describe en "Polyurethane Handbook" de G. Oertel, Hanser publishers. Dichos laminados se distinguen

estructuralmente por encontrarse unidos a través de un poliuretano fundido re-solidificado en lugar de a través de un adhesivo que presenta una composición diferente de la espuma o del sustrato unidos al mismo.

5 Substratos apropiados incluyen cualquier material que se pueda unir térmicamente a la espuma. Dichos sustratos incluyen madera (incluyendo pulpa de madera, materiales compuestos de pulpa, madera de construcción, láminas, estructuras de madera), papel, metal (incluyendo hojas, estructuras, papeles metalizados), materiales textiles incluyendo materiales hilados, tejidos, tricotados, afieltrados, fieltros, no tejidos, vellón y materiales textiles similares producidos a partir de fibras naturales y sintéticas tales como algodón, lana, seda, lino, yute, cáñamo, sisal, nailon, poliéster, poliacrilonitrilo, copolímero de cloruro de vinilo-acrilonitrilo, poliéster, poliamida, rayón, poliuretano, expandex y similares y sus combinaciones. Otros sustratos útiles incluyen películas plásticas, láminas, estructuras o espumas preparadas a partir de melamina-formaldehído, poli(poliuretano de éter), poli(poliuretano de éter), poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno, acetato de etileno vinilo (EVA), celofán, poliolefinas que incluyen polietileno y polipropileno, poliestireno y similares y sus combinaciones. Substratos preferidos incluyen materiales textiles y películas, en particular materiales textiles que comprenden al menos uno de poliamida, poliéster, algodón y un material textil protector de realización preferida sobre la superficie opuesta de espuma, del modo más preferido material textil protector de charmes o cuero.

20 Las espumas preparadas a partir de la reacción de al menos un prepolímero de poliálcool descrito en la presente memoria y al menos un isocianato manifiestan aptitud de unión térmica, especialmente aptitud de unión a la llama y/o la capacidad de experimentar soldadura usando soldadura de alta frecuencia, especialmente soldadura ultrasónica. La unión térmica en placa caliente y por dieléctricos también resultan eficaces usando estas espumas.

EJEMPLOS

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Se usaron los siguientes materiales:

- 25
- NOPB A: Un poliálcool de aceite natural 3-funcional preparado usando ácidos grasos a partir de aceite de soja. Tiene un contenido de hidroxilo primario de 100 por ciento con un número de hidroxilo (OH#) de 89. Está preparado haciendo reaccionar ésteres metílicos de ácido graso de soja hidroximetilados con un poli(óxido de etileno)triol de peso molecular 625 preparado por medio de etoxilación a 120° C de glicerol hasta alcanzar un peso equivalente de 209 usando un nivel final de 0,3 por ciento de KOH y acabando con silicato de magnesio sintético como resulta conocido en la técnica y como se muestra en referencias tales como Polyurethane Handbook. Chemistry. Raw Materials, Processing. Application, Properties editado por G. Oertel, Hanser publisher (1993, segunda edición) sección 3.1.1.2, a una proporción molar de 4:1, usando 500 ppm de octoato estannoso como catalizador. El poliéter-poliéster resultante presenta una viscosidad de 2.700 mPa·s a 21° C, un peso equivalente de hidroxilo de 640, Mn de 2500, Mw de 3550 y una polidispersidad de 1,44. NOPB A tiene una media de aproximadamente 3,0 grupos hidroxilo/molécula. NOPB A contiene aproximadamente 70 por ciento de Aceite Natural.
- NOPB B: Un poliálcool de aceite natural 3-funcional preparado usando ácidos grasos de aceite de soja y que tiene un contenido de hidroxilo primario de 100 por ciento con un número de hidroxilo (OH#) de 47. Se prepara haciendo reaccionar ésteres metílicos de ácido graso de soja hidroximetilados con un poli(óxido de etileno)triol de peso equivalente 450, a una proporción molar de 7,9:1, usando 946 ppm de octoato estannoso como catalizador. El poliéster-poliéter presenta una viscosidad de 5.700 mPa·s a 25 °C, un peso equivalente de hidroxilo de 1,188, Mn de 5.180 y una polidispersidad de 1,69. NOPB B contiene aproximadamente 65 por ciento de Aceite Natural.
- BIOH: Un poliálcool basado en aceite de soja disponible en Cargill.
- SPECFLEX* NC 630E: Un poliálcool con terminación de alta funcionalidad con un número de hidroxilo entre 29,0 y 33,0. Disponible en The Dow Chemical Company.
- SPECFLEX* NC 632: Un poliálcool con terminación de alta funcionalidad con un número de hidroxilo entre 30,5 y 34,5 disponible en The Dow Chemical Company.

ES 2 401 058 T3

SPECFLEX* NC 700:	Un poli(poliol de éter) injertado que contiene 40% de estireno copolimerizado y acrilonitrilo (SAN). Disponible en The Dow Chemical Company.
SPECFLEX* TM 20:	Una mezcla de Voranate T-80 de 80% (diisocianato de 2,4-tolueno de 80% y diisocianato de 2,6-tolueno de 20% en peso) y Voranate M-229 de 20% (MDI polimérico) en peso disponible en The Dow Chemical Company
Poliol A:	Un tetrol de óxido de etileno/óxido de propileno de alimentación mixta de peso equivalente de 1.000 iniciado con 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina y que contenía óxido de etileno de 12%.
Poliol B:	Un tetrol propoxilado de peso equivalente de 1.700 iniciado con 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina y con terminación de óxido de etileno de 18%.
VORANOL* 3008:	Un triol completo de óxido de propileno con un número de OH de 56 disponible en The Dow Chemical company.
DESMOPHEN* 2200:	Un poliol de poliéster con un número de OH de 60, disponible en Bayer Aktiengesellschaft.
VORANOL* CP 3322:	Un triol de polioxietileno y polioxipropileno con un número de OH de 48 disponible en The Dow Chemical Company.
KOSMOS 29:	Un catalizador de octoato estannoso disponible en Evonik Industries.
DABCO MB 20:	Un catalizador basado en bismuto disponible en Air Products & Chemicals Inc.
DABCO 33LV:	Una disolución de trietilendiamina de 33% en propilenglicol disponible en Air Products & Chemicals Inc.
DEOA:	Dietanolamina de pureza 99% disponible en Sigma-Aldrich, Inc.
DMEA:	Un catalizador de dimetil etanol amina, disponible en Sigma-Aldrich, Inc.
NIAX A-1:	Un catalizador de amina terciaria disponible en Momentive Performance Materials.
NIAX A-300:	Un catalizador de amina terciaria disponible en Momentive Performance Materials.
NIAX A-300:	Un catalizador de amina terciaria disponible en Momentive Performance Materials
NIAX L 598:	Un tensioactivo de silicona disponible en Momentive Performance Materials.
NIAX L 620:	Un tensioactivo de silicona disponible en Momentive Performance Materials.
NIAX L 530:	Un tensioactivo de silicona disponible en Momentive Performance Materials.
TEGOSTAB B-8715LF:	Un tensioactivo basado en silicona disponible en Degussa-Goldschmidt Corporation.
VORANATE* T-80:	Una composición de diisocianato de tolueno (diisocianato de 2,4-tolueno de 80% y diisocianato de 2,6-tolueno de 20% en peso) disponible en The Dow Chemical Company.
VORANATE* M 229:	Un diisocianato de difenilmetano polimérico disponible en The Dow Chemical Company.

*VORANOL, SPECFLEX y VORANATE con marcas comerciales de The Dow Chemical Company. NiAx es una marca comercial de Momentive Performance. Kosmos y Tegostab con marcas comerciales de Evonik. Dabco es una marca comercial de APCI. Desmophen es una marca comercial de Bayer.

Preparación de prepolímero (Ejemplos E1 y E2, Ejemplo Comparativo C1)

Se preparan prepolímeros basados en NOPB A y polioliol A e isocianatos bien TDI o MDI mezclando en primer lugar los dos polioliolos seguido de la adición del isocianato. Posteriormente se dejan polimerizar los prepolímeros a

ES 2 401 058 T3

temperatura ambiente durante 24 horas. Las cantidades de los polioles e isocianatos usados, junto con la viscosidad del prepolímero resultante se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1:

	C1	E1	E2
NOPB A	80	78	78
Poliol A	20	20	20
Voranate T-80		2	
VORANATE M 229			2
Índice de isocianato		16	10
Viscosidad (mPa-s)	2.000	4.920	4.610

- 5 La viscosidad se mide por medio del uso de un viscosímetro Haake PK 100 de placa y cono con los productos acondicionados a 25° C.

El Ejemplo Comparativo C1 es una mezcla de polioles y no un prepolímero ya que la mezcla de polioles no se hace reaccionar con un isocianato en este momento. Los ejemplos de prepolímero E1 y E2 tienen viscosidades más elevadas que la mezcla de polioliol del ejemplo comparativo C1.

- 10 Preparación de espuma (Ejemplos E3-E6, Ejemplo Comparativo C2)

Se preparan espumas (Ejemplos E3-E5 y Ejemplo Comparativo C2) en el laboratorio premezclando los componentes, exceptuando el isocianato, de la Tabla 2, todos acondicionados a 25° C. De forma separada, el isocianato también se encuentra acondicionado a 25° C. Se mezclan los reaccionantes en un recipiente de plástico usando un agitador magnético a 2.000 rpm durante 5 segundos, posteriormente se vierten en una caja de cartón de 20 x 20 x 20 cm y se dejan crecer libremente.

15

Tabla 2:

	C2	E3	E4	E5	E6
VORANOL CP 3322	50	49	49	49	49
Mezcla de Polioliol 1	50				
Prepolímero E1		51		51	
Prepolímero E2			51		51
Agua	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
KOSMOS 29	0,03	0,03	0,03		
DABCO MB 20				0,20	0,20
DABCO 33 LV	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
NIAX A-1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
NIAX L 598	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

ES 2 401 058 T3

	C2	E3	E4	E5	E6
Índice de VORANATE T-80	105	105	105	105	105
Peso de espuma (g)	245	245	235	246	243
Observación	Ligera retracción	Ligera retracción	Retracción total	Espuma buena	Ligera retracción

5 Estos resultados de formación de espuma muestran que el prepolímero E1 proporciona una espuma flexible (ejemplo E3) comparable a la del control. No obstante, el prepolímero E2, con toda probabilidad debido a la elevada funcionalidad del isocianato usado para producirlo, proporciona una espuma más compacta (ejemplo E4). Cuando se sustituye Dabco MB 20, un catalizador de formación de gel débil, por Kosmos 29, un catalizador de formación de gel intensa, ambas espumas son mejores o comparables con el control (ejemplos E5 y E6).

Compatibilidad de Polioli (E7-10.C3 y C4)

10 Se preparan los prepolímeros (E7 y E8) por medio de mezcla de los polioles e isocianatos de la Tabla 3, y agitando a 2000 rpm durante 10 segundos. Se deja la mezcla reaccionar durante la noche a temperatura ambiente. También se preparan mezclas de polioles de control (C3 y C4) de acuerdo con las cantidades proporcionadas en la Tabla 3. Posteriormente, se agitan los prepolímeros (E7 y E8) y las mezclas de polioles de control (C3 y C4) con agua a 20000 rpm durante 10 segundos y se almacenan durante la noche y se registran las características visuales.

Tabla 3:

	E7	E8	C3	C4
NOPB A	140	113,8	140	112
Polioli B	60	48,8	60	48
SPECFLEX NC 700		32,5		32
VORANATE T-80 (g)	4	3		
Índice de isocianato	18	16		
Observación del Prepolímero	Mezcla Transparente, Una fase	Mezcla Lechosa, Una fase		
Cantidad añadida de agua (g)	10	10	10	8
Observación tras 48 horas	Mezcla Transparente en Una Fase	Mezcla Lechosa en Una Fase	Líquido Turbio en Una Fase	Dos Fases, Fase Inferior Lechosa y Fase Superior Transparente

15 Los Ejemplos E7 y E8 basados en prepolímeros muestran una mayor compatibilidad con otros polioles y agua.

20 El prepolímero E7 se usa en la preparación de la espuma moldeada. Los reaccionantes se mezclan en un recipiente de plástico usando un agitador magnético a 2.000 rpm durante 5 segundos, posteriormente se vierten en el interior de un molde de aluminio de 300 x 300 x 100 mm y se calientan a 60° C, equipado con orificios de ventilación. El agente del liberación de molde es Kluber 41-2038, disponible en Chem-Trend. La espuma resultante es el Ejemplo E9 (Tabla 4).

Tabla 4:

	E9
Prepolímero E7	60 PHP
SPECFLEX NC 630 E	30
SPECFLEX NC 700	10
Agua	3,5
DEOA	0,7
DABCO 33 LV	0,3
NIAX A-300	0,1
TEGOSTAB B 8715LF	0,6
Índice de VORANATE T-80	90
Tiempo de salida del molde (s)	28
Tiempo de desmolde (min.)	5
Densidad moldeada (kg/m ³)	37

Preparación de espuma (Ejemplos E10-E15, C5 y C6)

- 5 Se preparan tres prepolímeros, E10, E11 y E12, mezclando 50/50 en peso en primer lugar Voranol CP 3008 y NOBP A, posteriormente añadiendo Voranate T-80 con índices de 30, 33 y 36, respectivamente y agitando a 2.000 rpm durante 2 minutos. Posteriormente, se colocan los reaccionantes en un horno a 70 °C durante 6 horas. Estos 3 prepolímeros se vuelven líquidos lechosos durante la noche y presentan las siguientes viscosidades a 25 °C:

Tabla 5

	E10	E11	E12
Índice de VORANATE T-80	30	33	36
Gramos de TDI / 100 gramos de polioliol	3,38	3,72	4,06
Viscosidad mPa·s	3.730	4.550	6.500

- 10 Otros polímeros preparados con índices de 44 y 60 presentaron viscosidades mucho mayores. A modo de comparación, la mezcla de polioliol de 50/50 en peso Voranol CP 3008 y NOBP A presenta una viscosidad de 710 mPa·s a 25°C. Puede apreciarse que NOBPA contiene hidroxilos primarios, mientras que Voranol CP 3008 está basado en hidroxilos secundarios, además la reacción de NOBPA con Voranate T-80 puede verse favorecida. De manera adicional, se sabe que NCO en la posición 4 del anillo TDI aromático es más reactivo que los NCO 2 y 6.
- 15 Se preparan las espumas siguientes: Se pesan 200 gramos de poli(polioliol de éster), 200 gramos de mezcla de polioliol o 200 gramos de prepolímero E10, E11 o E12 en un recipiente de plástico de 500 ml. Se añade la cantidad de TDI necesario para la formación de espuma y se homogeneiza a mano la mezcla usando un depresor de lengua

ES 2 401 058 T3

- 5 con el fin de evitar el atrapamiento de aire. Se mezcla el isocianato con el polioliol usando un agitador magnético sin impulsor (únicamente dos álabes verticales con bordes redondeados) a 500 rpm durante 30 segundos. Posteriormente se aumenta la velocidad del agitador magnético a 1200 rpm. Se añade un catalizador (si fuese necesario) durante la agitación y se añade una mezcla de activador (agua, catalizadores, tensioactivo) a través de una jeringa al interior de los reactantes en agitación. Transcurridos 10 segundos de agitación y antes de que los reactantes comiencen a formar una crema, se vierten en el interior de una caja de cartón de 20 cm x 20 cm x 20 cm y se permite que crezca la espuma. La Tabla 6 recoge el número de crecimientos.
- Se mide la densidad de la espuma de acuerdo con ASTM D3574-95 tras la retirada de cualquier piel que se forme sobre la superficie de la capa de espuma moldeada o de libre crecimiento.
- 10 CFD de 50% es una medida de la deflexión por compresión de un material flexible (por ejemplo, una espuma) medida como fuerza en kPA que se requiere para comprimir una muestra de 5 cm de espesor no menor de 100 cm cuadrados, hasta una deflexión de 50 por ciento tras 4 preciclos. CFS se mide de acuerdo con los procedimientos de DIN 53577.
- 15 El flujo de aire es el volumen de aire que pasa a través de una sección cuadrada de espuma de 2 pulgadas x 2 pulgadas (5,08 cm) y espesor de 1,0 pulgada(2,54 cm) a 125 Pa (0,018 psi). Las unidades se expresan en decímetros cúbicos por segundo y se convierten en pies cúbicos estándar por minuto. Una unidad comercial representativa para medir el flujo de aire está fabricada por TexTest AG de Zurich, Switzerland y se identifica como TexTest Fx3300. Esta medición sigue el ASTM D 3574 Ensayo G.
- 20 La elasticidad se refiere a la calidad de la espuma percibida como aptitud de fuerza elástica. Se mide de acuerdo con los procedimientos de ASTM D3574 Ensayo H. Este ensayo de rebote de bola mide la altura de los rebotes de peso desde la superficie de la espuma de una bola de acero cuando se deja caer bajo condiciones especificadas y expresa el resultado como porcentaje de la altura de caída original.

Tabla 6:

	Nº OH	C5	E13	E14	E15	C6*
DESMOPHEN 2200	60	100				
Prepolímero E10	50,7		100			
Prepolímero E11	48,5			100		
Prepolímero E12	46,5				100	
NOPB A	79					50
VORANOL 3008	56					50
Agua	6233	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
SnO	1649		0,05	0,05	0,05	0,05
DABCO 33 LV	580		0,2	0,2	0,2	0,2
NIAX L620	0		0,8	0,8	0,8	0,8
NIAX A-1	271	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
DMEA	623	0,4				
NIAX L530		0,8				
PARTES TOTALES		105,2	105	105	105	105
Contenido de Agua de la Mezcla		3,71	3,71	3,71	3,71	3,71

ES 2 401 058 T3

	Nº OH	C5	E13	E14	E15	C6*
Número de OH de la Mezcla de Polioliol		59,56	50,3	48,21	46,3	66,3
Voranate T-80	48,2	1	1	1	1	1
Fusión		105	105	105	105	105
Gramos de isocianato por 100 g de mezcla de polioliol		47,43	45,97	45,63	45,32	48,58
Proporción: P/I		2,11	2,18	2,19	2,21	2,06
Observaciones durante la mezcla						salpicaduras
Tiempo de crecimiento (segundos)		80	120	120	120	110
Cuentas celulares por cm de espuma		14-15	21-22	20-21	19-20	ND
Densidad de la espuma (kg/m ³)		27,6	28,7	28,3	28,2	25,1
CFD 50% (Kpa)		5,3	5,5	5,5	5,2	4,1
Flujo de aire (cfm)		0,0	0,34	0,11	0,26	0,03
Viscosidad de prepolímero a 25° C (mPa·s)			3.730	4.550	6.500	
Viscosidad de polioliol a 25° C (mPa·s)		12.000				710
*Retracciones superiores. Pieles Fimes. Imposible aumentar la velocidad del dispositivo de mezcla a 1.200 rpm debido a salpicaduras.						

5 Los ejemplos muestran que por medio del uso de prepolímeros de alta viscosidad, es posible controlar la estructura celular de la espuma de forma que sea similar a la estructura celular de la espuma obtenida cuando se usa un polioliol de poliéster. Por medio del uso de viscosidades de prepolímero más elevadas (viscosidades próximas a los polioliol de poliéster), se puede controlar mejor la estructura celular de la espuma. De manera adicional, se aumenta la dureza de la espuma por medio del uso de prepolímeros, se podría reducir más el uso de isocianato, ahorrando el coste de espuma.

Preparación de espuma (Ejemplos E16, E17, C7 y C8)

10 Los Ejemplos de espuma moldeada E16 y E17 se preparan vertiendo 5% en peso del isocianato en el interior de la mezcla de polioliol antes de añadir agua y catalizadores y de agitar durante 5 segundos a 2.000 rpm. Posteriormente, se añaden los catalizadores y el agua y se mezcla durante 30 segundos antes de verter el 95% en peso restante del isocianato bajo agitación durante 5 segundos adicionales, antes de transferir los reaccionantes al molde como se ha descrito para el Ejemplo 9. Se preparan las espumas de control C7 y C8 en primer lugar combinando los polioliol, agua y catalizadores, posteriormente añadiendo el isocianato bajo agitación, antes de transferir los reaccionantes al molde como se ha descrito en el Ejemplo E9.

15 Tabla 7.

	C7	E16	C8	E17
SPECFLEX NC 632	55	55	47	47
SPECFLEX NC 700	10	10	10	10

ES 2 401 058 T3

	C7	E16	C8	E17
BIOH	35	35		
NOPB B			43	43
Agua	3,0	3,0	3,0	3,0
DEOA 99 %	0,7	0,7	0,7	0,7
DABCO 33 LV	0,3	0,3	0,3	0,3
NIAX A-1	0,05	0,05	0,05	0,05
NIAX A-300	0,1	0,1	0,1	0,1
TEGOSTAB B-8715 LF	0,5	0,5	0,5	0,5
TEGOSTAB B-8719 LF				
Índice SPECFLEX TM20	100	100	100	100
% renovable / espuma	22,7	22,7	20,3	20,3
Tiempo de salida del molde (s)	48	41	31	31
Tiempo de desmolde (min)	6	6	6	6
Peso de la pieza (g)	411	395	430	428
Densidad del núcleo	42,3	39,6	45,2	44,2
CFD 50% (Kpa)	4,0	5,0	5,5	5,0
Elasticidad (%)	47	46	51	50
Humedad 70 % Cs Piel	49,8	51,8	23,0	21,4
50 % CS (% CD)	14,2	17,8	11,8	10,1
75 % CS (%CD)	12,3	13,2	10,1	9,4
Resistencia a la tracción (KPa)	60	94	86	101
Estiramiento (%)	87	100	94	108

A partir de la Tabla 7, se puede observar que se obtienen mejoras en las Resistencias de Tracción de la Espuma y Estiramiento usando la técnica de prepólmero al tiempo que se mantienen otras propiedades de la espuma.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un prepolímero de polioliol que tiene al menos un grupo uretano, que comprende un producto de reacción de al menos un isocianato y una mezcla de polioles, en el que la mezcla de polioles comprende al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polioliol basado en aceite natural hidroformilado, se hace reaccionar el isocianato con un índice de isocianato entre 5 y 80, y el prepolímero de polioliol tiene una viscosidad entre 3000 mPa-s y 30000 mPa-s a 25° Celsius.
- 10 2. Una espuma de poliuretano flexible, que comprende un producto de reacción de al menos:
- a) al menos un prepolímero de polioliol, en el que al menos un prepolímero de polioliol comprende un producto de reacción de al menos un primer isocianato y una mezcla de polioles, en el que la mezcla de polioles comprende al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polio basado en aceite natural hidroformilado, se hace reaccionar al menos un primer isocianato con un índice de isocianato entre 5 y 80 y el prepolímero de polioliol presenta una viscosidad entre 3000 mPa-s y 30000 mPa-s a 25° Celsius;; y
- b) al menos un segundo isocianato.
- 15 3. Un método para producir un prepolímero de polioliol que comprende:
- proporcionar un mezcla de polioles que comprende al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polioliol basado en aceite natural hidroformilado; y
- hacer reaccionar una mezcla de polioles con al menos un isocianato con un índice de isocianato entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 para formar al menos un prepolímero de polioliol, de manera que el prepolímero de polioliol tenga una viscosidad entre 3000 mPa-s y 30000 mPa-s a 25° Celsius.
- 20 4. Un método para producir una espuma de poliuretano flexible que comprende:
- formar al menos un prepolímero de polioliol en un proceso que comprende:
- proporcionar una mezcla de polioliol que comprende al menos un polioliol convencional basado en petróleo y al menos un polioliol de polioliol basado en aceite natura hidroformilado, y
- 25 hacer reaccionar la mezcla de polioles con al menos un primer isocianato con un índice de isocianato entre 5 y 80 para formar al menos un prepolímero de polioliol, de manera que el prepolímero de polioliol tenga una viscosidad entre 3000 mPa-s y 3000 mPa-s a 25° Celsius, y
- hacer reaccionar al menos un prepolímero de polioliol con al menos un segundo isocianato para formar una espuma de poliuretano.
- 30 5. El prepolímero de la reivindicación 1, la espuma de poliuretano flexible de la reivindicación 2, el método de la reivindicación 3 o el método de la reivindicación 4, en los que al menos un polioliol basado en aceite natural comprende ésteres metílicos de ácido graso hidroformilado.
6. El prepolímero de polioliol, la espuma de poliuretano flexible o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en los que el prepolímero de polioliol tiene una fase líquida.
- 35 7. El prepolímero de polioliol, la espuma de poliuretano flexible o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en los que el prepolímero de polioliol, tras la mezcla con agua a concentraciones de agua de hasta aproximadamente 20%, basado en el peso total de prepolímero de polioliol y agua, forma una fase con el agua.
- 40 8. El prepolímero de polioliol, la espuma de poliuretano flexible o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en los que al menos el polioliol basado en aceite natural y al menos un polioliol convencional basado en petróleo se encuentran presentes en una proporción entre aproximadamente 20:80 y aproximadamente 80:20, basado en el peso total de al menos un polioliol basado en aceite natural y al menos un polioliol convencional basado en petróleo.
9. El prepolímero de polioliol, la espuma de poliuretano flexible, o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en los que el prepolímero de polioliol tiene un número de OH entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5.
- 45 10. El prepolímero de polioliol, la espuma de poliuretano flexible, o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en los que el prepolímero de polioliol tiene una viscosidad entre 3000 mPa-s y aproximadamente mPa-s a 25° Celsius.
11. La espuma de poliuretano flexible de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 4, en los que la espuma de poliuretano flexible es al menos uno de laminado hasta obtener un material textil y soldadura a un plástico por medio de ondas ultrasónicas.
- 50 12. La espuma de poliuretano flexible o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 ó 11, en los que al menos un primer isocianato y al menos un segundo isocianato son el mismo.

13. La espuma de poliuretano flexible de la reivindicación 2 ó el método de la reivindicación 4, en los que al menos un primer isocianato y al menos un segundo isocianato son el mismo.

14. La espuma de poliuretano flexible de la reivindicación 2 o el método de la reivindicación 4, en los que al menos un primer isocianato y al menos un segundo isocianato son diferentes.