

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 762**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/63** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2011 E 11752442 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016 EP 2614098**

54 Título: **Proceso para obtener una espuma de poliuretano viscoelástica de mdi con baja deformación permanente por compresión y circulación de aire elevada**

30 Prioridad:

**07.09.2010 US 380639 P**

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

**06.04.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MA, HONGMING;  
AOU, KAORU;  
GAMBOA, ROGELIO R.;  
ROSENTHAL, CAROLA y  
AUTENRIETH, RANDAL E.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 565 762 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para obtener una espuma de poliuretano viscoelástica de mdi con baja deformación permanente por compresión y circulación de aire elevada

### Antecedentes de la invención

#### 5 Campo de la invención

Las realizaciones de la presente invención se refieren a espumas de poliuretano. Más particularmente, las realizaciones de la presente invención se refieren a espumas de poliuretano que tienen propiedades viscoelásticas.

### Descripción de la técnica relacionada

10 Las espumas de poliuretano se usan en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde acolchado (tal como colchones, almohadas y cojines de asiento) a envases para aislamiento térmico y para aplicaciones médicas. Los poliuretanos tienen la capacidad de personalizarse para aplicaciones particulares mediante la selección de los materiales brutos que se usan para formar el polímero.

15 Una clase de espuma de poliuretano se conoce como viscoelástica (VE) o espuma con "memoria". Las espumas viscoelásticas presentan una respuesta retardada en el tiempo y dependiente de la velocidad frente a una tensión aplicada. Tienen baja resiliencia y se recuperan lentamente cuando se comprimen. Estas propiedades a menudo se asocian con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del poliuretano. La viscoelasticidad se manifiesta a menudo cuando el polímero tiene una  $T_g$  de o cerca de la temperatura de uso, que es la temperatura ambiente para muchas aplicaciones.

20 Como la mayoría de las espumas de poliuretano, las espumas de poliuretano VE se preparan por la reacción de un componente de polioliol con un poliisocianato en presencia de un agente de soplado. El agente de soplado es normalmente agua o una mezcla de agua y otro material. Las formulaciones VE se caracterizan a menudo por la selección de un componente polioliol y la cantidad de agua en la formulación. El polioliol predominante usado en estas formulaciones tiene una funcionalidad de aproximadamente 3 grupos hidroxilo/molécula y un peso molecular en el intervalo de 400-1500. Este polioliol es fundamentalmente el determinante principal de la  $T_g$  de la espuma de poliuretano, aunque también juegan papeles significativos otros factores tales como niveles de agua e índice de isocianato.

El documento EP 1 990 354 describe espumas de poliuretano viscoelásticas preparadas por la reacción de un poliisocianato con una composición de polioliol que comprende una mezcla de polioles de poliéter que incluye un polioliol de poliéter de peso molecular 1500 que comprende 73% de óxido de etileno.

30 Típicamente, las espumas de poliuretano viscoelásticas tienen propiedades de flujo de aire bajo, generalmente menor que aproximadamente 1,0 pie cúbico estándar por minuto (scfm) (0,47 litros/segundo) en condiciones de temperatura ambiente (22°C) y presión atmosférica (1 atm), por lo tanto promoviendo la sudoración cuando se usan como espumas de confort (por ejemplo, en camas, asientos y otros acolchados). El flujo de aire bajo también conduce a baja transferencia de calor y humedad fuera de la espuma dando como resultado (1) una temperatura de espuma (cama) y (2) nivel de humedad aumentados. La consecuencia de una temperatura más alta es una mayor resiliencia y un carácter viscoelástico disminuido. La humedad y el calor combinados dan como resultado una fatiga acelerada de la espuma. Además, si el flujo de aire en la espuma es suficientemente bajo, las espumas pueden sufrir contracción durante la fabricación. Además, la mejora del factor de soporte de las espumas viscoelásticas está limitado a menos que se comprometan las propiedades viscoelásticas.

40 Se puede obtener un flujo de aire elevado con el sacrificio de otras propiedades físicas tales como la deformación permanente por compresión y el desgarramiento. La deformación por compresión baja es crítica para la recuperación del embalaje apretado durante el almacenamiento y transporte y refleja la durabilidad a largo plazo de los artículos de espuma tales como colchones y almohadas.

45 Sería deseable conseguir un valor de flujo de aire más elevado que el que generalmente se consigue ahora al mismo tiempo que se retienen las propiedades viscoelásticas de la espuma. Además, sería deseable tener espumas con flujo de aire mejorado al mismo tiempo que se retienen propiedades tales como la deformación permanente por compresión. En algunas aplicaciones, también es deseable tener espumas que se perciban suaves al tacto.

### Sumario de la invención

50 Las realizaciones de la presente invención se refieren a espumas de poliuretano. Más particularmente, las realizaciones de la presente invención se refieren a espumas de poliuretano que tienen flujo de aire elevado al mismo tiempo que mantienen propiedades viscoelásticas.

En una realización, se proporciona un sistema de reacción para la preparación de espuma de poliuretano viscoelástica. El sistema de reacción comprende (a) un poliisocianato orgánico y (b) un componente reactivo de isocianato. El componente reactivo de isocianato comprende (i) de 10 a 50% en peso del componente reactivo de

isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de propileno (ricos en PO) de peso equivalente bajo que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 500 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del polioliol rico en PO, (ii) de 45 a 80% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de etileno (ricos en EO) que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno de 30% a 75% en peso de la masa total del polioliol rico en EO y al menos uno de (iii) de 10 a 30% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado que tienen un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del polioliol rico en PO y (iv) de 10 a 40% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno que contienen estireno-acrilonitrilo.

En otra realización, se proporciona un método para preparar espumas viscoelásticas. El método comprende formar los componentes de reacción y combinar los componentes de reacción en condiciones suficientes para formar una espuma de poliuretano viscoelástica. Los componentes de reacción comprenden un poliisocianato orgánico, un componente reactivo de isocianato, agua y un componente catalizador. El componente reactivo de isocianato comprende uno o más polioles ricos en óxido de propileno (ricos en PO) de peso equivalente bajo que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 500 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del polioliol rico en PO que comprende de 10 a 50% en peso del componente reactivo de isocianato, uno o más polioles ricos en óxido de etileno (ricos en EO) que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno de 40% a 65% en peso de la masa total del polioliol rico en EO que comprende de 45 a 80% en peso del componente reactivo de isocianato, y al menos uno de: (i) uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado que tienen un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del polioliol rico en PO que comprende de 10 a 30% en peso del componente reactivo de isocianato, y (ii) uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno que contiene estireno-acrilonitrilo de 10 a 40% en peso del componente reactivo de isocianato.

Aún en otra realización, se proporciona un sistema de reacción para la preparación de una espuma de poliuretano viscoelástica. El sistema de reacción comprende (a) un poliisocianato orgánico, (b) un componente reactivo de isocianato, y (c) un tensioactivo de organosilicona. El componente reactivo de isocianato comprende ((b)(i)) de 70% a 95% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de etileno (ricos en EO) que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno de 40% to 65% en peso de la masa total del polioliol rico en EO y ((b)(ii)) de 10% a 30% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de propileno de peso equivalente elevado (ricos en PO) que tienen un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000.

### Descripción detallada

Las realizaciones de la presente invención se refieren a espumas de poliuretano. Más particularmente, las realizaciones de la presente invención se refieren a espumas de poliuretano que tienen flujo de aire elevado al mismo tiempo que mantienen propiedades viscoelásticas.

Como se usa en la presente memoria, el término "flujo de aire" se refiere al volumen de aire que pasa a través de un espesor de 1,0 pulgadas (2,54 cm) de una sección cuadrada de 2 pulgadas x 2 pulgadas (5,08 cm) de espuma a 125 Pa (0,018 psi) de presión. Las unidades se expresan en decímetros cúbicos por segundo (es decir, litros por segundo) y se convierten a pies cúbicos estándar por minuto. Una unidad comercial representativa para medir el flujo de aire es fabricada por TexTest AG de Zurich, Suiza e identificada como TexTest Fx3300. Esta medida sigue la norma ASTM D 3574 Ensayo G.

Como se usa en la presente memoria, el término "CFD 25%" se refiere a una medida de la desviación de la fuerza de compresión donde se comprime hacia abajo una espuma de 4 x 4 pulgadas en la dirección lateral y 2 pulgadas de espesor (10,16 x 10,16 x 5,08 cm) en el eje del espesor hasta una tensión de compresión del 25%, y se mantiene durante un minuto antes de determinarse la medida de la desviación de la fuerza de compresión, es decir, la espuma se comprime al 75%, de su espesor original, según los procedimientos de la norma ASTM D 3574 C y se mide en libras fuerza (lbf), newtons (N), o kilopascales (kPa). "CFD 40%", "CFD 65%" y "CFD 75%" corresponde de forma similar a una compresión al 60%, 35% y 25% del espesor original de la espuma, respectivamente.

Como se usa en la presente memoria, el término "Deformación Permanente por Compresión @ 90%" se utiliza para el ensayo de deformación permanente por compresión medido al 90% del nivel de deformación compresiva y paralelo a la dirección de elevación en la espuma. Este ensayo se usa en la presente memoria para correlacionar la pérdida en servicio del espesor del cojín y los cambios en la dureza de la espuma. La deformación permanente por compresión se determina según los procedimientos de la norma ASTM D 3574-95, Ensayo I, y se determina como porcentaje de espesor original de la muestra.

Como se usa en la presente memoria, el término "densidad" se usa en la presente memoria para referirse al peso por unidad de volumen de una espuma. En el caso de espumas de poliuretano viscoelásticas la densidad se determina según los procedimientos de la norma ASTM D357401, Ensayo A. Ventajosamente, la espuma viscoelástica tiene una densidad de al menos aproximadamente 2,5, preferiblemente al menos aproximadamente 3,

más preferiblemente al menos aproximadamente 4 y preferiblemente como mucho aproximadamente 8, más preferiblemente como mucho aproximadamente 6, lo más preferiblemente como mucho aproximadamente 5,5 libras/pie<sup>3</sup> (40, 48, 64, 128, 96, 88 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente).

5 Como se usa en la presente memoria, el término "alargamiento %" como se aplica a una espuma se usa en la presente memoria para referirse a la extensión lineal que puede alcanzar una muestra de espuma antes de romperse. La espuma se ensaya por el mismo método que se usa para determinar la resistencia a la tracción, y el resultado se expresa como un porcentaje de la longitud original de la muestra de espuma según los procedimientos de la norma ASTM D-3574, Ensayo E.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "funcionalidad" particularmente "funcionalidad polioliol" se usa en la presente memoria para referirse al número de hidrógenos activos sobre un iniciador, usado para preparar el polioliol, que pueden reaccionar con una molécula de epóxido tal como óxido de etileno u óxido de propileno). Esto también se refiere como funcionalidad nominal. Para el propósito de la funcionalidad polioliol, cualquier funcionalidad amina primaria/secundaria o hidroxilo se contará una vez para el valor de la funcionalidad nominal.

15 Como se usa en la presente memoria, el término "Desviación de la Fuerza de Indentación" (IFD, del inglés Indentation Force Deflection) es una medida del soporte de carga y se expresa en Newtons o libras-fuerza (lbf). Como se usa en la presente memoria, el término "IFD 25%" se refiere a una medida de la fuerza requerida para realizar una indentación de 1 pulgada (2,54 cm) (25% del espesor) en una muestra de espuma de 15" x 15" x 4" (38,1 cm x 38,1 cm x por 10,1 cm) mediante un disco de 8 pulgadas (20,3 cm) de diámetro (50 in<sup>2</sup>, 322,6 cm<sup>2</sup>). El dispositivo de ensayo registra la fuerza en libras requerida para mantener el indentador de la espuma después de un  
20 minuto. Como se usa en la presente memoria, el término "IFD 65%" se refiere a la fuerza requerida para realizar una indentación del 65% del espesor en una muestra de espuma de 15" x 15" x 4" (38,1 cm x 38,1 cm x por 10,1 cm) mediante un disco de 8 pulgadas (20,3 cm) de diámetro (50 in<sup>2</sup>, 322,6 cm<sup>2</sup>).

25 Como se usa en la presente memoria, el término "Tiempo de Recuperación VE" o "Tiempo de Recuperación", se mide liberando/haciendo volver el cabezal de carga de compresión de la posición 75% VE (compresión de la espuma al 25% del espesor original de la espuma) a la posición donde la compresión de la espuma es hasta 90% del espesor original de la espuma. El Tiempo de Recuperación se define como el tiempo de liberación/de hacer volver el cabezal de carga de compresión al momento en que la espuma se resiste contra el cabezal de carga con una fuerza de al menos un Newton. El Tiempo de Recuperación se determina según los procedimientos de la norma ASTM D-3574M y se mide en segundos. Para una espuma viscoelástica este tiempo es deseablemente al menos  
30 aproximadamente 2 segundos, preferiblemente al menos aproximadamente 5 segundos y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 6 segundos, pero ventajosamente menor que aproximadamente 30 segundos y preferiblemente menor que aproximadamente 20 segundos. Esta es una medida del "efecto de memoria de forma" aunque no es absoluto, ya que se puede obtener un número menor de Tiempo de Recuperación y se tiene todavía una "espuma con memoria de forma".

35 Como se usa en la presente memoria, el término "resiliencia" se usa para referirse a la calidad de una espuma percibida como una elasticidad. Se mide según los procedimientos de la norma ASTM D3574 Ensayo H. Este ensayo de rebote de bola mide la altura a la que rebota una bola de acero de peso conocido que se deja caer desde la superficie de la espuma cuando se deja caer en condiciones especificadas y expresa el resultado como un porcentaje de la altura de caída original. Tal como se mide según el ensayo ASTM, una espuma VE curada presenta  
40 una resiliencia de ventajosamente como mucho aproximadamente 20%, preferiblemente como mucho aproximadamente 10%.

Como se usa en la presente memoria, el término "factor de soporte" se refiere a la relación de Desviación de la Fuerza de Compresión al 65% (CFD, del inglés Compression Force Deflection) dividido por Desviación de la Fuerza de Compresión al 25%.

45 Como se usa en la presente memoria, el término "resistencia al desgarrar" se usa en la presente memoria para referirse a la fuerza media máxima requerida para desgarrar una muestra de espuma que ha sido previamente entallada con una hendidura cortada a lo largo en la muestra de espuma. Los resultados del ensayo se determinan según los procedimientos de la norma TM D3574-F en libras por pulgada lineal (lb<sub>f</sub>/pulgada) o en newtons por metro (N/m).

50 Como se usa en la presente memoria, el término "espuma viscoelástica" pretende designar aquellas espumas que tienen una resiliencia de menos de 25%, medida según la norma ASTM D3574 Ensayo H. Preferiblemente la espuma tendrá una resiliencia de menos de 20%. En algunas realizaciones la espuma tendrá una resiliencia de menos de 15% o incluso menos de 10%.

55 Los componentes reactivos de isocianato usados en la producción de poliuretano son generalmente aquellos compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Aquellos compuestos se refieren en la presente memoria como polioliol. Los polioliol incluyen aquellos obtenidos por la alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (iniciadores) con un óxido de alquileno. Ejemplos de moléculas de iniciador que tienen de 2 a 4 sitios reactivos incluyen agua, amonio, o alcoholes polihídricos tales como alcoholes dihidricos que tienen un peso molecular de 62

a 399, especialmente los alcanos polioles tales como el etilenglicol, propilenglicol, hexametilendiol, glicerol, trimetilol propano o trimetilol etano, o alcoholes de bajo peso molecular que contienen grupos éter tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o butilenglicoles. Estos polioles son materiales convencionales preparados por métodos convencionales. Para los polioles, cuando se usa el término "triol" o "monol", se pretende indicar la funcionalidad del iniciador de partida (tal como glicerina para trioles y n-butanol para monoles). Los catalizadores para esta polimerización pueden ser o bien aniónicos o catiónicos, con catalizadores como hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de cesio (CsOH), trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro de metal doble (DMC) tal como un compuesto de hexacianocobaltato de zinc o fosfazenio cuaternario. En el caso de catalizadores alcalinos, estos catalizadores alcalinos se eliminan preferiblemente del polioliol al final de la producción mediante una etapa de acabado adecuada, tal como coalescencia, separación de silicato de magnesio o neutralización ácida.

En una realización, se proporciona un sistema de reacción para la preparación de una espuma de poliuretano viscoelástica. El sistema de reacción comprende (a) uno o más componentes basados en diisocianato de metileno difenilo (MDI, del inglés methylene diphenyl diisocyanato) y (b) un componente reactivo de isocianato. En algunas realizaciones, el sistema de reacción además comprende (c) uno o más agentes de soplado. En algunas realizaciones, el sistema de reacción además comprende (d) uno o más componentes catalizadores. En algunas realizaciones, el sistema de reacción además comprende (e) uno o más tensioactivos. En algunas realizaciones, el sistema de reacción comprende aditivos adicionales.

El componente (a) puede comprender uno o más componentes de poliisocianato orgánico que tienen una media de 1,8 o más grupos isocianato por molécula. La funcionalidad isocianato es preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 4, y más preferiblemente de 1,9 a 3,5 y especialmente de 2,0 a 3,3.

El uno o más componentes de poliisocianato orgánico pueden ser un poliisocianato polimérico, isocianato aromático, isocianato cicloalifático o isocianato alifático. Poliisocianatos ejemplares incluyen m-fenileno diisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4'-bifenileno diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetildifenil metano-4,4'-diisocianato, 4,4',4"-trifenil metano triisocianato, un polimetileno polifenilisocianato (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos preferidos incluyen MDI y derivados de MDI tales como productos MCI "líquidos" modificados con biuret y MDI polimérico. Los poliisocianatos preferidos son los denominados productos MDI poliméricos, que son una mezcla de polimetileno polifenileno poliisocianatos en MDI monomérico. En una realización, el MDI polimérico comprende 70 % en peso o más del isocianato total. Productos MDI poliméricos especialmente adecuados tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50% en peso, más preferiblemente 10 a 40% en peso. Tales productos MDI poliméricos están disponibles en The Dow Chemical Company con los nombres comerciales PAPIO y VORANATE®.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto MDI polimérico que tiene una funcionalidad isocianato media de 2,3 a 3,3 grupos isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de 120 a 170, preferiblemente de 125 a 135. Productos adecuados disponibles comercialmente de ese tipo incluyen PAPI™ PB-219, PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos ellos disponibles en The Dow Chemical Company.

La cantidad de poliisocianato que se usa típicamente es suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 55 a 110. Aún en otra realización el índice es de 60 a 110. En aún otra realización, el índice es de 70 a 100 y en una realización adicional de 75 a 90.

El componente (b) puede ser un componente reactivo de isocianato que comprende (i) de 10 a 50% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de propileno (ricos en PO) de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 500, (ii) de 50 a 95% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de etileno (ricos en EO) que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno igual a o mayor que 30% pero menor que 70% de la masa total del polioliol rico en EO, y bien (iii) de 10 a 30% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en PO de peso molecular elevado que tienen un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000, o (iv) de 10 a 40% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno que contienen estireno-acrilonitrilo. En algunas realizaciones, el componente reactivo de isocianato (b) comprende además (v) de 5 a 10% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más monoles de óxido de etileno óxido de propileno que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 300 a 800.

En algunas realizaciones, el polioliol rico en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) puede comprender al menos 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, o 45 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) puede comprender up to 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso o 50 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas

realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) puede comprender de 10% a 50% en peso o de aproximadamente 20% a 40% en peso del componente reactivo de isocianato total (b).

5 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 500. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 340. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tiene una funcionalidad entre 2 y 6. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tiene una funcionalidad entre 2,2 y 4. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tienen un contenido de PO de al menos 70 % en peso, 75 % en peso, 80 % en peso, 85 % en peso, 90 % en peso, o 95 % en peso de la masa total del poliol rico en PO de peso equivalente bajo. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tienen un contenido de PO de hasta 75 % en peso, 80 % en peso, 85 % en peso, 90 % en peso, 95 % en peso o 100 % en peso de la masa total del poliol rico en PO de peso equivalente bajo. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) tendrá alguna cantidad de contenido de hidroxilo primario. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo tendrán un contenido de hidroxilo primario de 30% o mayor del contenido de hidroxilo total del poliol rico en PO de peso equivalente bajo.

10 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) puede comprender al menos 45 % en peso, 50 % en peso, 55 % en peso, 60 % en peso, 65 % en peso, 70 % en peso, 75 % en peso, 80% en peso, 85% en peso o 90 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) puede comprender hasta 50 % en peso, 55 % en peso, 60 % en peso, 65 % en peso, 70 % en peso, 75 % en peso, 80 % en peso, 85% en peso, 90% en peso o 95 % en peso. El uno o más poliol rico en EO ((b)(ii)) puede comprender de 45 % en peso a 95 % en peso o de 65 % en peso a 85 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b).

20 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 250 a 400. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) tiene una funcionalidad entre 2 y 6. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) tiene una funcionalidad entre 2,5 y 4. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) tiene un contenido de EO de al menos 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, 50 % en peso, 55 % en peso, 60 % en peso, 65 % en peso, o 70 % en peso de la masa total del uno o más polioles ricos en EO. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO((b)(ii)) tiene un contenido de EO de hasta 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, 50 % en peso, 55 % en peso, 60 % en peso, 65 % en peso, 70 % en peso, o 75 % en peso de la masa total del uno o más polioles ricos en EO. El uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) puede tener un contenido de EO mayor que 30% pero menor que 75% del a masa total del uno o más polioles ricos en EO o de 40 % en peso a 65 % en peso de la masa total del uno o más polioles ricos en EO o de 50 % en peso a 60 % en peso de la masa total del uno o más polioles ricos en EO. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) tiene un contenido de hidroxilo primario menor que 50%.

25 En algunas realizaciones donde se producen espumas moldeadas, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) puede tener un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800, preferiblemente de 350 a 550. En algunas realizaciones donde se producen espumas moldeadas, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) puede tener un contenido de EO de 30% a 75% de la masa total del uno o más polioles ricos en EO.

30 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) puede comprender al menos 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, o 25 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) puede comprender hasta 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, o hasta 30 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(i)) puede comprender de 10% a 30% en peso o de aproximadamente 15% a 20% en peso del componente reactivo de isocianato total (b).

35 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 800 a 2.000. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 900 a 1.200. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) tiene una funcionalidad entre 2 y 6. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) tiene una funcionalidad entre 2,2 y 4. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) tiene un contenido de PO de al menos 70 % en peso, 75 % en peso, 80 % en peso, 85 % en peso, 90 % en peso, o 95 % en peso de la masa total del poliol rico en PO de peso equivalente bajo. En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente bajo ((b)(iii)) tienen un contenido de PO de hasta 75 % en peso, 80 % en peso, 85 % en peso, 90 % en peso, 95 % en peso o 100 % en peso de la masa total del poliol rico en PO de peso equivalente bajo.

- En algunas realizaciones, el uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno ((b)(iv)) puede comprender al menos 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, o 25 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno ((b)(iv)) puede comprender hasta 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, o hasta 30 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más copolímeros de óxido de propileno ((b)(iv)) puede comprender de 10% a 30% en peso o de aproximadamente 15% a 20% en peso del componente reactivo de isocianato total (b).
- En algunas realizaciones, el polioliol de copolímero de óxido de propileno ((b)(iv)) contiene partículas de polímero dispersadas. En algunas realizaciones, el polioliol de copolímero de óxido de propileno ((b)(iv)) contiene partículas dispersadas de estireno/acrilonitrilo (SAN). En algunas realizaciones, las partículas poliméricas dispersadas se obtienen mediante polimerización in-situ de acrilonitrilo y estireno. En algunas realizaciones, el uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno ((b)(iv)) comprende de 20% a 50% de acrilonitrilo-estireno sólido. En algunas realizaciones, el uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno ((b)(iv)) comprende de 30% a 40% de acrilonitrilo-estireno sólido. En algunas realizaciones, las partículas de estireno-acrilonitrilo tienen un tamaño de partícula de 1 a 2 micrómetros. En algunas realizaciones, el uno o más polioles de óxido de propileno tiene un número de hidroxilos de 22.
- En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) puede comprender al menos 1 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso, o 15 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) puede comprender hasta 5 % en peso, 10 % en peso, 15 % en peso, o 20 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) puede comprender de 1% a 20% en peso o de 5% a 10% en peso del componente reactivo de isocianato total (b).
- En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) tiene un peso equivalente de 300 a 800. En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) tiene un peso equivalente de 400 a 600. En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) tiene una funcionalidad entre 1 y 2. En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) tiene un contenido de EO de 30-70% de la masa total del copolímero. En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) tiene un contenido de EO de 40-60% de la masa total del copolímero. En algunas realizaciones, el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(iv)) se seleccionan de copolímeros de bloque aleatorios (RBC) y copolímeros de bloque.
- No limitado por la teoría, pero se cree que el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno ((b)(v)) ayudan a la compatibilidad de los polioles ricos en PO y ricos en EO así como contribuyen a una apertura de celdillas y un flujo de aire mejorado.
- En algunas realizaciones, el polioliol rico en PO de peso equivalente bajo ((b)(i)) y el polioliol rico en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) se pueden combinar para formar un único componente polioliol rico en PO. En algunas realizaciones, el componente único polioliol rico en PO tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 210 a 450 y preferiblemente de 240 a 400. En algunas realizaciones, el polioliol único rico en PO tiene una funcionalidad de 2,4 a 4,0.
- En algunas realizaciones, el polioliol único rico en PO comprende al menos 5 % en peso, 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, o 45 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el polioliol único rico en PO comprende hasta 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, o hasta 50 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el polioliol único rico en PO puede comprender de 5% a 50% en peso o de aproximadamente 15% a 35% en peso del componente reactivo de isocianato total (b).
- En algunas realizaciones, el componente reactivo de isocianato (b) puede comprender además un extensor de cadena ((b)(vi)). Un extensor de cadena es un material que tiene dos grupos reactivos isocianato por molécula. En cualquier caso, el peso equivalente por grupo reactivo isocianato puede oscilar de aproximadamente 30 a menor que 100, y es generalmente de 30 a 75. Los grupos reactivos isocianato son preferiblemente alcohol alifático, grupos de amina primaria o amina secundaria, siendo particularmente preferidos los grupos de alcohol alifáticos. El extensor de cadena ((b)(vi)) se usa típicamente en pequeñas cantidades tales como hasta 10 partes, especialmente hasta 2 partes en peso por 100 partes en peso del sistema reactivo total. En algunas realizaciones, el contenido de extensor de cadena ((b)(vi)) es de 0,015 a 5% en peso del componente reactivo de isocianato (b). Ejemplos de extensores de cadena incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y similares; glicol éteres tales como dietilenglicol.
- En algunas realizaciones, el componente reactivo de isocianato (b) comprende ((b)(i)) de 70% a 95% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de etileno (ricos en EO) que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno de 40% to 65% en peso de la masa total del polioliol rico en EO y ((b)(ii)) de 10% a 30% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o

más polioles ricos en óxido de propileno de peso equivalente elevado (ricos en PO) que tienen un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000.

5 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(i)) (descrito anteriormente como ((b)(ii)) puede comprender al menos 70 % en peso, 75 % en peso, 80 % en peso, 85 % en peso, o 90 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en EO ((b)(ii)) puede comprender hasta 75 % en peso, 80 % en peso, 85 % en peso, 90 % en peso, o 95 % en peso. El uno o más poliol rico en EO ((b)(ii)) puede comprender de 70 % en peso a 95 % en peso o de 75 % en peso a 85 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b).

10 En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(ii)) (descrito anteriormente como ((b)(iii)) puede comprender al menos 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, o 25 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) puede comprender hasta 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, o hasta 30 % en peso del componente reactivo de isocianato total (b). En algunas realizaciones, el uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado ((b)(iii)) puede comprender de 10% a 30% en peso o de aproximadamente 20% a 15 25% en peso del componente reactivo de isocianato total (b).

En algunas realizaciones, el sistema de reacción además comprende (c) un agente de soplado. En algunas realizaciones, el contenido de agente de soplado es de 1% a 5% en peso del peso total del sistema de reacción. En algunas realizaciones, el contenido de agente de soplado es de 1% a 2% en peso del peso total del sistema de reacción. En algunas realizaciones, el agente de soplado es agua.

20 En algunas realizaciones, el sistema de reacción además comprende (d) uno o más catalizadores. Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, empleándose cada catalizador desde 0,0015 a 5% en peso del sistema de reacción total. La cantidad depende del catalizador o mezcla de catalizadores, el equilibrio deseado de las reacciones de gelificación y soplado para un equipamiento específico, la reactividad de los polioles e isocianato así como otros factores familiares para los expertos en la materia.

25 Se conocen una amplia variedad de materiales para catalizar reacciones de formación de poliuretano, que incluyen aminas terciarias; fosfinas terciarias tales como trialkilfosfinas y dialquilbencilfosfinas; diversos quelatos metálicos tales como aquellos que se pueden obtener de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetil acetona, acetoacetato de etilo y similares, con metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni; sales ácidas de metales de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, cloruro de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto; bases fuertes tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, alcóxidos y fenóxidos, diversos alcoholatos y fenolatos metálicos tales como  $Ti(OR)_4$ ,  $Sn(OR)_4$  y  $Al(OR)_3$ , en donde R es alquilo o arilo, y los productos de reacción de los alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialquilamino)alcoholes; sales de carboxilato de metales alcalinotérreos, Bi, Pb, Sn o Al; y compuestos de estaño tetravalente, y compuestos de arsénico o antimonio, bismuto tri o pentavalente. Los catalizadores preferidos incluyen catalizadores de amina terciaria y catalizadores de organoestaño. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria comercialmente disponibles incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil, 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.

Ejemplos de catalizadores de amina comercialmente disponibles incluyen NIAX™ A1 y NIAX™ A99 (bis(dimetilaminoetil)éter en propilenglicol disponible de Momentive Performance Materials), NIAX™ B9 (N,N-dimetilpiperazina y N,N-dimetilhexadecilamina en un poliol de óxido de polialquileno, disponible en Momentive Performance Materials), DABCO® 8264 (una mezcla de bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilhidroxietilamina en dipropilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals), DABCO 33LV® (trietilendiamina en dipropilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals), DABCO® BL-11 (una disolución al 70% de bis-dimetilaminoetiléter en dipropilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals, Inc), NIAX™ A-400 (una sal carboxílica/amina terciaria patentada y bis (2-dimetilaminoetil)éter en agua y un compuesto hidroxilo patentado, disponible de Momentive Performance Materials); NIAX™ A-300 (una sal carboxílica/amina terciaria patentada y trietilendiamina en agua, disponible de Momentive Performance Materials); POLYCAT® 58 (un catalizador de amina patentado disponible de Air Products and Chemicals), POLYCAT® 5 (pentametil dietilentriamina, disponible de Air Products and Chemicals) y POLYCAT® 8 (N,N-dimetil ciclohexilamina, disponible de Air Products and Chemicals).

55 Ejemplos de catalizadores de organoestaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula  $SnR_n(OR)_{4-n}$ , en donde R es alquilo o arilo y n es 0-2, y similares. Los catalizadores de organoestaño se usan generalmente junto con uno o más catalizadores de amina terciaria, si es que se usa. Los catalizadores de organoestaño comercialmente disponibles de interés incluyen KOSMOS® 29 (octoato estannoso de Evonik AG), catalizadores DABCO® T-9 y T-95 (ambos composiciones de octoato estannoso disponibles de Air Products and Chemicals).

En algunas realizaciones, el sistema de reacción además comprende (e) uno o más tensioactivos para ayudar a estabilizar la espuma mientras se expande y se cura. Los tensioactivos se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, empleándose cada catalizador desde 0,0015 a 5% en peso del sistema de reacción total. La cantidad depende de los tensioactivos o la mezcla de tensioactivos, así como otros factores familiares para el experto en la materia.

Ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes tales como los preparados por la adición secuencial de óxido de propileno y después óxido de etileno a prolipenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas, y polietilenglicoléteres de alcoholes de cadena larga. Los tensioactivos iónicos tales como sales de alcanolamina o amina terciaria de ésteres sulfato de ácido de alquilo de cadena larga, ésteres sulfónicos de alquilo y ácidos alquil arilsulfónicos también se pueden usar. Se prefieren los tensioactivos preparados por la adición secuencial de óxido de propileno y después óxido de etileno a propilenglicol, ya que son las organosiliconas sólidas o líquidas. Ejemplos de tensioactivo de organosilicona útiles incluyen los copolímeros de polisiloxano/poliéter comercialmente disponibles tales como los tensioactivos TEGOSTAB® (marca registrada de Evonik AG) B-8462, B-8404 y B-8871, y DC-198 y DC-5043, disponibles de Dow Corning, y NIAX™ L-627, NIAX™ L-620, y NIAX™ L-618 disponible de Momentive Performance Materials. Sorprendentemente, el tensioactivo NIAX™ L-620 proporciona un flujo de aire mejorado en comparación a otros tensioactivos de silicona, lo que permite el uso de uno o más polioles ricos en PO que tienen un peso equivalente medio más elevado.

En una realización adicional, para mejorar el procesado y para permitir el uso de índices de isocianato mayores, se pueden añadir a la mezcla de reacción aditivos adicionales tales como los descritos en la publicación WO 20008/021034, cuya descripción se incorpora por referencia a la presente memoria. Tales aditivos incluyen 1) sales de metales o metales de transición de ácidos carboxílicos; 2) compuestos 1,3,5-tris alquil- o 1,3,5-tris (N,N-dialquil amino alquil)- hexahidro-s- triazina; y 3) sales de carboxilato de compuestos de amonio cuaternario. Cuando se usan, tales aditivos se usan generalmente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 1 parte por 100 polioles totales. El aditivo adicional se disuelve generalmente en al menos otro componente de la mezcla de reacción. No se prefiere generalmente disolverlo en el poliisocianato.

Se pueden incluir diversos componentes adicionales en la formulación de espuma viscoelástica. Estos incluyen, por ejemplo, agentes reticulantes, plastificantes, cargas, supresores de humo, fragancias, refuerzos, tintes, colorantes, pigmentos, conservantes, enmascarantes del olor, agentes de soplado físicos, agentes de soplado químicos, retardantes de llama, agentes de liberación de molde internos, biocidas, antioxidantes, estabilizantes UV, agentes antiestáticos, agentes tixotrópicos, promotores de la adhesión, abridores de celdilla, combinación de éstos.

La composición espumable puede contener un abridor de celdilla o reticulador. Cuando estos materiales se usan, se usan típicamente en pequeñas cantidades tales como hasta 10 partes, especialmente hasta 2 partes en peso por 100 partes en peso del sistema reactivo total. Un agente reticulante es un material que tiene, como promedio, más de dos grupos reactivos de isocianato por molécula. En cualquier caso, el peso equivalente por grupo reactivo isocianato puede oscilar de aproximadamente 30 a menor que 100, y es generalmente de 30 a 75. Los grupos reactivos isocianato son preferiblemente alcohol alifático, grupos de amina primaria o amina secundaria, siendo particularmente preferidos los grupos de alcohol alifáticos. Ejemplos de extensores de cadena y reticulantes incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propolenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y similares; glicol éteres tales como dietilenglicol.

En la formulación de espuma viscoelástica pueden estar presentes una o más cargas. Una carga puede ayudar a modificar las propiedades reológicas de la composición de forma beneficiosa, reducir el coste e impartir propiedades físicas beneficiosas a la espuma. Las cargas adecuadas incluyen materiales orgánicos e inorgánicos en forma de partículas que son estables y no se funden a las temperaturas que se producen en la reacción de formación de poliuretano. Ejemplos de cargas adecuadas incluyen caolín, montmorillonita, carbonato de calcio, mica, wollastonita, talco, termoplásticos de elevado punto de fusión, vidrio, cenizas volantes, negro de carbón, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, tintes azo/diazo, ftalocianuros, dioxazinas y similares. La carga puede impartir propiedades tixotrópicas a la composición de poliuretano espumable. La sílice ahumada es un ejemplo de tal carga.

También se pueden incluir en el sistema de reacción partículas reactivas para modificar las propiedades de la espuma viscoelástica. Tales sistemas reactivos incluyen copolímeros de polioles tales como los que contienen estireno/acrilonitrilo (SAN), dispersión de poli harnstoff (PHD) productos de poliadición de polioles y poliisocianato (PIPA), por ejemplo como se muestra en Chemistry and Technology of polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited (2005) págs 185-227.

Cuando se usan, las cargas constituyen ventajosamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30%, especialmente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10%, en peso del sistema de reacción.

Aunque no se usa generalmente agente de soplado adicional (distinto del agua) en la composición de poliuretano espumable, está dentro del alcance de las realizaciones descritas en la presente memoria incluir un agente de soplado físico o químico adicional. Los agentes de soplado físicos pueden ser, pero no se limitan a, dióxido de carbono líquido (CO<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> supercrítico y diversos hidrocarburos, fluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, clorocarbonos (tales como cloruro de metileno), clorofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos. Los agentes

químicos de soplado son materiales que se descomponen o a temperaturas elevadas para producir dióxido de carbono y/o nitrógeno.

5 La espuma VE se puede preparar en un proceso denominado proceso en bloque, o mediante diversos procesos de moldeo; referirse a "Flexible Polyurethane Foams" de R. Herrington, ed., 1999. En un proceso en bloque, los componentes se mezclan y se vierten en un canal u otra región donde la formulación reacciona, se expande libremente en al menos una dirección, y se cura. Los procesos en bloque se operan generalmente de forma continua a escala comercial.

10 En un proceso en bloque, los diversos componentes se introducen individualmente o en diversas subcombinaciones en un cabezal de mezcla, donde se mezclan y se dispensan. Las temperaturas de los componentes están generalmente en el intervalo de desde 15 a 35°C antes de la mezcla. La mezcla dispensada se expande típicamente y se cura con calor aplicado. En el proceso en bloques, la mezcla de reacción se expande libremente e con restricciones mínimas (tal como lo que se puede aplicar debido al peso de una lámina o película de cubierta).

15 También es posible producir la espuma viscoelástica en un proceso de moldeo, introduciendo la mezcla de reacción en un molde cerrado donde se expande y se cura. A menudo, el propio molde se precalienta a una temperatura por encima de las condiciones ambientales. Tal precalentamiento del molde puede conducir a tiempos de ciclo más rápidos.

20 La espuma viscoelástica obtenido de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria son útiles en una variedad de aplicaciones de envasado y de acolchado, tales como colchones, que incluyen cubrecamas, almohadas, envases, protectores, equipamiento médico y deportivo, revestimientos de cascos, asientos de piloto, tapones para los oídos, y diversas aplicaciones de amortiguación del ruido y vibración. Las aplicaciones de amortiguación del ruido y vibración son de particular importancia para la industria del transporte, tal como en aplicaciones automovilísticas.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar realizaciones de la invención, pero no tienen por objeto limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

25 Una descripción de los materiales brutos usados en los ejemplos es como sigue.

Poliol A es un poliéter polioliol todo óxido de propileno, trifuncional, iniciado con glicerina, peso equivalente 336, con un número hidroxilo de 167 comercialmente disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial VORANOL® 3150.

30 Polioliol B es un copolímero trioliol de poli [óxido de etileno - co - óxido de propileno] (iniciado a partir de glicerina), con 60 % en peso óxido de etileno en la alimentación de óxido de alquileno, un número hidroxilo de 168, y un contenido de hidroxilo primario de aproximadamente 38%.

Polioliol C es un polioliol con alimentación mixta de polioxietileno-polioxipropileno (8 % en peso EO), trifuncional, iniciado a partir de glicerina, que tiene un peso equivalente de aproximadamente 994 con un número hidroxilo de 56 disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial polioliol VORANOL® 3010.

35 Polioliol D es un copolímero polioliol de polioxialquileno (CPP) que contiene partículas poliméricas dispersadas obtenidas mediante polimerización in-situ de acrilonitrilo y estireno con un número hidroxilo de 22, comercialmente disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial VORALUX™ HL 431.

40 Polioliol E es un polioliol con alimentación mixta de polioxietileno-polioxipropileno (75 % en peso EO), 6,9 funcional, que tiene un número hidroxilo de 31, disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial VORANOL® 4053.

Polioliol F es un polioliol de polioxietileno-polioxipropileno (14 % en peso EO) estabilizado terminalmente, trifuncional, iniciado a partir de glicerina, que tiene un número hidroxilo de 34, disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial VORANOL® 4701.

45 Polioliol G es un poliéter polioliol todo de óxido de propileno, trifuncional, iniciado a partir de glicerina, con un número hidroxilo de 238, disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial VORANOL® 2070

Monol es un monol de poli [óxido de propileno - co - óxido de etileno], comercialmente disponible de The Dow Chemical Company con la designación comercial UCON™ 50-HB-100.

50 Silicona A es un tensioactivo de silicona usado para espumas viscoelásticas MDI, comercialmente disponible de Momentive Performance Materials como tensioactivo NIAX™ L-618 (un tensioactivo moderado designado para uso con espumas MDI).

Silicona B es un tensioactivo de silicona usado para la estabilización de espuma de bloques convencional, comercialmente disponible de Momentive Performance Materials como tensioactivo NIAX™ L-620 (un tensioactivo

de organosilicona de tipo con alquilos colgantes de altas prestaciones diseñado para uso en espumas de bloque flexibles convencionales).

El catalizador de amina A es una disolución al 70% de bis-dimetilaminoetil éter en dipropilenglicol, suministrada comercialmente como catalizador DABCO® BL-11 disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

- 5 El catalizador de amina B es una disolución al 33% de trietilendiamina en dipropilenglicol, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals como DABCO 33LV®.

El catalizador de estaño es un catalizador de octotato estannoso, también conocido como 2-etilhexanoato de estaño(II), disponible comercialmente de Evonik como KOSMOS® 29.

- 10 MDI polimérico (PMDI) es MDI polimérico con una funcionalidad de 2,2, comercialmente disponible como PAPI™ PB-219 de The Dow Chemical Company.

PMDI-2 es MDI polimérico con una funcionalidad de 2,3, comercialmente disponible como PAPI™ 94 de The Dow Chemical Company.

### Métodos de ensayo

A menos que se especifique otra cosa, las propiedades de la espuma se miden mediante la norma ASTM D3574.

- 15 **Ejemplo 1 a 12 y Control (C1 a C6).**

Las muestras en este estudio se realizaron mediante espumación en cajas usando una caja de madera de 38 cm x 38 cm x 24 cm forrada con un forro de película plástica transparente. Se usó un mezclador de alta cizalla de 16 varillas (4 varillas en cuatro direcciones radiales) a velocidad de rotación elevada. El cabezal del mezclador de varillas se diseñó de forma tal que los extremos de las varillas se salvan 1 cm de la pared de la copa de mezcla cilíndrica de 1 galón (3,8 L). Los componentes en la formulación con la excepción del catalizador de estaño e isocianato se mezclaron primero durante 15 segundos a 2.400 rpm. Después se añadió el catalizador de octoato estannoso y se mezcló inmediatamente durante otros 15 segundos (2.400 rpm). Finalmente se añadió el isocianato a la mezcla y se mezcló inmediatamente durante otros 4 segundos (3.000 rpm). La mezcla entera se vertió en la caja forrada con película plástica. Se midió el tiempo de vaciado desde el momento en que comienza la etapa de mezcla final (la etapa con la adición de isocianato). Una vez que la espumación es completa, se deja que la espuma además se cure toda la noche bajo extractor. Se descartan las paredes de la muestra de espuma y las muestras que quedan se caracterizan mediante análisis químico y mecánico. Se estudiaron once formulaciones y las formulaciones y las propiedades mecánicas se proporcionan en la Tabla 1.

30 Las muestras de espuma se caracterizaron según la norma ASTM D 3574. La tabla 1 describe las formulaciones exploradas y las propiedades mecánicas observadas para tales formulaciones. El ejemplo comparativo está etiquetado como C#1 y las formulaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria están etiquetadas como #1-#12. El ejemplo comparativo C#1 muestra que las propiedades de deformación permanente por compresión (39,7%) y de flujo de aire (0,37 l/s) de espumas basadas en MDI producidas con polioliol todo de PO (polioliol A) y un copolímero polioliol (polioliol D) son muy pobres.

- 35 **Ejemplos 13 a 16.**

40 Se preparó un artículo de espuma moldeada usando un mezclador A-B de impacto de presión elevada, Cannon A-40, comercialmente disponible de un fabricante de equipamiento de espumación, Cannon. Una presión diana del cabezal de mezcla era aproximadamente 1.500 psi para tanto el lado de isocianato ("A") como el lado de polioliol ("B"). El tanque de isocianato solo contiene el poliisocianato, y el tanque del polioliol contiene todos los polioles, tensioactivos, agua y catalizador. La mezcla se dispensó en un molde de aluminio calentado con dimensiones de 15" x 15" x 4,5", con temperatura inicial establecida a 49 grados Celsius ± 10 grados Celsius, completándose cada disparo en 5-7 segundos dependiendo del rendimiento. Como se muestra en la Tabla 2, se obtuvieron artículos de espuma moldeados muy blandos con buen comportamiento de recuperación."

45 Los inventores han encontrado que se podría conseguir una mejora significativa de propiedades de deformación permanente por compresión y de flujo de aire para una espuma de poliuretano viscoelástica usando una cantidad significativa de polioliol rico en EO (polioliol B) en el sistema de reacción. La formulación #1 muestra el uso de un copolímero polioliol y un extensor de cadena. Las formulaciones #2 a 4 muestran el uso de un polioliol rico en PO (polioliol C) de peso equivalente elevado convencional con el uso de un extensor de cadena. Las formulaciones #5 y 6 muestran el uso de monol. Las formulaciones # 7 a 11 muestran el uso del polioliol rico en PO de peso equivalente bajo (polioliol A), el polioliol rico en EO (polioliol B), y el polioliol de peso equivalente elevado (polioliol C) son el uso de un copolímero polioliol, extensor de cadena o monol. Los ejemplos muestran propiedades excelentes de deformación permanente por compresión, 90% CS <3% y la espuma es abierta, la mayor parte tiene un flujo de aire elevado >1 l/s.

ES 2 565 762 T3

Tabla 1. Formulaciones y Propiedades Físicas.

Formulación	C1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
poliol A	80	20	30	25	20	25	25	25	25	20	17.5	15	
poliol B		60	50	55	60	50	45	55	50	55	57.5	60	75
poliol C			20	20	20	20	20	20	25	25	25	25	25
poliol D	20	20											
Monol						5	10						
Extensor de cadena	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75						
Agua	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tensioactivo silicona A	de 0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
Tensioactivo silicona B	de												1
Catalizador Amina 1	de 0,2	0,2	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Catalizador Amina 2	de 0,07	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Catalizador estaño	de 0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Total	103,9	103,9	103,8	103,8	103,8	103,8	103,8	103,1	103,1	103,1	103,1	103,1	103,3
MDI polimérico	50,06	47,4	48,2	48,2	48,2	47,74	52,3	46,61	45,65	45,65	45,65	45,65	45,8
Total A + B	153,9	151,3	152,0	152,0	152,0	151,5	156,1	149,7	148,7	148,7	148,7	148,7	149,1
Índice Iso	78	75	75	75	75	75	83	75	75	75	75	75	75
Flujo de aire (l/s)	0,37	1,09	0,76	1,37	1,89	0,93	0,078	1,07	1,48	2,33	2,42	2,35	2,68
90% CT (%)	39,7	1,2	1,9	1,3	1,1	1,9	2,5	1,3	1,6	1,1	1,1	0,9	1,2
Densidad (kg/ m <sup>3</sup> )	51,2	52,4	50,9	50,9	51,3	51,1	49,7	47,9	48,0	48,8	48,4	48,2	47,9
Tiempo recuperación (s)	de 3	2	2	2	2	3	6	2	3	2	2	2	
Resiliencia (%)	8	3	1	1	2	5	2	3	2	2	3	3	4
Resistencia desgarro (N/m)	al 175	136	135	128	149	114	150	128	173	161	169	171	114

ES 2 565 762 T3

Formulación	C1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Alargamiento (%)	95	113	139	143	134	151	141	141	178	188	195	191	
25% IFD lbf (Kgf)	23 (10,4)	14 (6,3)	11 (5)	10 (4,5)	10 (4,5)	8,5 (3,8)	13 (5,9)	11 (5)	8 (3,6)	8 (3,6)	7 (3,2)	8 (3,6)	
65% IFD (lbf)	60 (27,2)	26 (11,8)	22 (10)	20 (9,1)	21 (9,5)	17 (7,7)	26 (11,8)	22 (10)	16 (7,2)	16 (7,2)	16 (7,2)	17 (7,7)	
40% CFD (kPa)													0,9

Tabla 2. Formulación y Propiedades Físicas.

Formulación	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
poliol A	15	20	20	0
poliol B	45	50	50	60
poliol E	25	15	15	5
poliol F	15	15	15	20
poliol G	0	0	0	15
Agua	2,7	2,5	2,7	2,6
Silicona A	1	1	1	0,7
Amina A	0,15	0,15	0,2	0,15
Amina B	0,3	0,2	0,2	0,27
Total	89,15	83,85	84,10	103,72
Índice	60	60	65	70
PMDI-2	39,44	39,59	44,78	35,45
Gramos	1150	1150	1050	1400
Espuma Wt	937	922	855	807
Propiedades	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
90% Comp.	8	n/a	n/a	n/a
50% Comp.	n/a	30	2	4
Resistencia a la tracción	4.3	3.0	4.8	n/a

ES 2 565 762 T3

Formulación	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
% Alarg.	86	82	86	n/a
Res. al desgarro	0.35	0.36	0.48	0,60
Resil.	n/a	n/a	n/a	n/a
Flujo de aire	0.88	0.47	n/a	1.47
Densidad:	3,7	3,6	3.5	3,2
Tiempo de recuperación (s)	2	3	3	2
CFD 25%	1,9	1,7	1,9	2,0
CFD 65%	3,5	3,1	3.5	3,4
CFD 75%	5,9	5,3	5,8	5,6
Factor de soporte (%)	1,80	1,86	1,83	1,76
Comentarios		muy lento		

Aunque lo que sigue está dirigido a las realizaciones de la invención, se pueden tener en cuenta otras realizaciones y realizaciones adicionales de la invención sin salirse del alcance básico de la misma.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de reacción para la preparación de una espuma de poliuretano viscoelástica que comprende:

(a) un poliisocianato orgánico; y

(b) un componente reactivo de isocianato que comprende:

5 (i) de 10 to 50% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de propileno (ricos en PO) de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 500 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del poliol rico en PO;

10 (ii) de 45 to 80% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles de óxido de etileno (ricos en EO) que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno de 30% a 75% en peso de la masa total del poliol rico en EO; y al menos uno de

15 (iii) de 10 to 30% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles ricos en óxido de propileno (ricos en PO) de peso equivalente elevado que tiene un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del poliol rico en PO; y

(iv) de 10 a 40% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno que contienen estireno-acrilonitrilo.

20 2. El sistema de reacción de la reivindicación 1, en donde el uno o más polioles ricos en EO tienen un contenido de óxido de etileno de 45% a 75% de la masa total del poliol rico en EO.

3. El sistema de reacción de la reivindicación 1 o 2, en donde el uno o más polioles ricos en EO tiene un contenido de hidroxilo primario de menos de 50%.

4. El sistema de reacción de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente reactivo de isocianato además comprende:

25 (v) de 5 a 10% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 300 a 800.

5. El sistema de reacción de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende:

(c) agua;

(d) un componente catalizador; y

30 (e) un tensioactivo de organosilicona, en donde el componente reactivo de isocianato además comprende:

(vi) un extensor de cadena.

6. El sistema de reacción de las reivindicaciones 4 a 5, en donde el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno tiene un funcionalidad entre 1 y 2 y un peso equivalente medio numérico combinado de 400 a 600.

35 7. El sistema de reacción de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno tiene una concentración de óxido de etileno que está entre 30-70% en peso de la masa total del monol.

8. Un método para preparar una espuma viscoelástica, que comprende:

formar los componentes de la reacción, que comprende:

un poliisocianato orgánico;

un componente reactivo de isocianato que comprende:

40 uno o más polioles ricos en óxido de propileno (ricos en PO) de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 500 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del poliol rico en PO que comprende de 10 to 50% en peso del componente reactivo de isocianato;

45 uno o más polioles de óxido de etileno (ricos en EO) que tiene un peso equivalente medio numérico combinado de 200 a 800 y un contenido de óxido de etileno de 40% a 65% en peso de la

- masa total del poliol rico en EO que comprende de 45 to 80% en peso del componente reactivo de isocianato ; y al menos uno de
- 5 uno o más polioles ricos en PO de peso equivalente elevado que tiene un peso equivalente medio numérico de 800 a 2.000 y un contenido de óxido de propileno de al menos 70% en peso de la masa total del poliol rico en PO que comprende de 10 to 30% en peso del componente reactivo de isocianato; y
- uno o más polioles de copolímero de óxido de propileno que contiene estireno-acrilonitrilo de 10 a 40% en peso del componente reactivo de isocianato.
- 10 agua; y
- un componente catalizador; y
- combinar los componentes de reacción en condiciones suficientes para formar una espuma de poliuretano viscoelástica.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el uno o más polioles ricos en EO tiene un contenido de óxido de etileno de 30% a 75% de la masa total del poliol rico en EO.
- 15 10. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el uno o más polioles ricos en EO tiene un contenido de hidroxilo primario de menos de 50%.
11. El método de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el componente reactivo de isocianato además comprende:
- (v) de 5 a 10% en peso del componente reactivo de isocianato de uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno que tienen un peso equivalente medio numérico combinado de 300 a 800.
- 20 12. El método de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el componente reactivo de isocianato además comprende:
- (vi) un extensor de cadena, y
- en donde los componentes de reacción además comprenden:
- (e) un tensioactivo de organosilicona.
13. El método de las reivindicaciones 11 a 12, en donde el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno tiene un funcionalidad entre 1 y 2 y un peso equivalente medio numérico combinado de 400 a 600.
- 25 14. El método de las reivindicaciones 11 a 13, en donde el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno tiene una concentración de óxido de etileno que está entre 30-70% en peso de la masa total del monol.
15. El método de las reivindicaciones 11 a 14, en donde el uno o más monoles de óxido de etileno-óxido de propileno tiene una concentración de óxido de etileno que está entre 40-60% en peso de la masa total del monol.
- 30