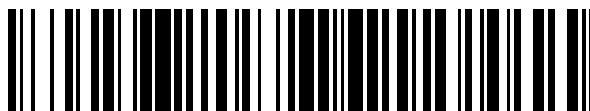


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 776**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2008 E 08798710 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2185617**

54 Título: **Catálisis de espumas viscoelásticas con sales de bismuto**

30 Prioridad:

27.08.2007 US 966284 P

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

04.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COOKSON, PAUL;
CASATI, FRANCOIS y
NOAKES, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 776 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

Catálisis de espumas viscoelásticas con sales de bismuto

Antecedentes**Campo de la invención**

- 5 Las realizaciones de la presente invención se refieren generalmente a espumas de poliuretano; más específicamente, a espumas de poliuretano viscoelásticas.

Descripción de la Técnica Relacionada

10 Las espumas de poliuretano se usan en una amplia variedad de aplicaciones, que varían desde el acolchado (tales como colchones, almohadas y cojines de asiento), el embalaje o el aislamiento térmico. Se conoce una clase de espuma de poliuretano como viscoelástica (VE, por sus siglas en inglés) o espuma de "memoria". Las espumas viscoelásticas exhiben una respuesta retrasada en el tiempo y dependiente de la velocidad frente a una tensión aplicada. Tienen una baja resiliencia y se recuperan lentamente cuando se comprimen. Estas propiedades se asocian a menudo con la temperatura de transición vítrea (T_g) del poliuretano. La viscoelasticidad se manifiesta a menudo cuando el polímero tiene una T_g en o cerca de la temperatura de uso, que es la temperatura ambiente para muchas aplicaciones.

15 Como la mayoría de las espumas de poliuretano, las espumas de poliuretano VE se preparan mediante la reacción de un componente de polioliol con un isocianato, en presencia de un agente de soplado, catalizadores y otros aditivos. Los catalizadores usados incluyen catalizadores de sales organometálicas que promueven la reacción polioliol-isocianato (gelificación). Por lo general, el catalizador de sal organometálica se basa en estaño. Sin embargo, en algunos casos hay una preferencia para evitar un catalizador de estaño por razones ambientales. Por lo tanto, existe una necesidad para un método de producción de espumas viscoelásticas que use menos catalizador a base de estaño, mientras que al mismo tiempo se mantengan, o incluso se superen propiedades de espuma tales como la deformación remanente por compresión.

Resumen

25 Las realizaciones de la presente invención proporcionan espumas de poliuretano viscoelásticas hechas en presencia de un catalizador que comprende bismuto. En una realización, se proporciona una composición que incluye una espuma de poliuretano viscoelástica que es el producto de reacción de una mezcla de reacción que incluye al menos un polioliol y al menos un isocianato, en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar en presencia de al menos un catalizador que comprende bismuto, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una densidad de menos de 100 kg/m^3 y una resiliencia de menos del 25 %.

30 En una realización alternativa, se proporciona un artículo que incluye una espuma de poliuretano viscoelástica que es el producto de reacción de una mezcla de reacción que incluye al menos un polioliol y al menos un isocianato, en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar en la presencia de al menos un catalizador que comprende bismuto, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una densidad de menos de 100 kg/m^3 y una resiliencia de menos del 25 %.

35 En una realización alternativa, se proporciona un método para preparar una espuma de poliuretano viscoelástica, que incluye combinar una mezcla de reacción que incluye al menos un polioliol, al menos un isocianato, y al menos un catalizador que comprende bismuto para formar una espuma con una densidad de menos de 100 kg/m^3 y una resiliencia de menos del 25 %.

40 En una realización alternativa, una espuma viscoelástica incluye un contenido de bismuto de entre 1 parte por millón y 750 partes por millón, y la espuma viscoelástica tiene una densidad de menos de 100 kg/m^3 y una resiliencia de menos del 25 %.

45 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una resiliencia de menos del 20 %.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una resiliencia de menos del 15 %.

50 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una resiliencia de menos del 10 %.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la

espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 10 partes por millón.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 5 partes por millón.

- 5 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 3 partes por millón.

10 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 75 y 100, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 5 partes por millón.

15 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 75 y 100, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 3 partes por millón.

20 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 75 y 100, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 2 partes por millón.

25 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 80 y 95, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 5 partes por millón.

30 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 80 y 95, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 3 partes por millón.

35 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 80 y 95, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 1 partes por millón.

40 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica comprende una deformación remanente por compresión al 50 % de menos de 10 y una deformación remanente por compresión al 75 % de menos del 10, y en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de menos del 85.

45 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica comprende una deformación remanente por compresión al 50 % de menos del 7 y una deformación remanente por compresión al 75 % de menos del 7, y en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de menos del 85.

50 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica comprende una deformación remanente por compresión al 50 % de menos del 5 y una deformación remanente por compresión al 75 % de menos del 5, y en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de menos del 85.

55 En una realización alternativa, se proporciona una composición, el método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una emisión de COV totales de menos de 1.000 µg/m³.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, el método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una emisión de COV totales de menos de 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

5 En una realización alternativa, se proporciona una composición, el método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una emisión de COV totales de menos de 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un isocianato incluye al menos uno de isómeros de TDI e isómeros de MDI.

10 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el al menos un poliol comprende una composición de poliol con un índice de hidroxilo total de todas las especies reactivas con isocianato de la composición de poliol, con exclusión de agua, de entre 100 mg KOH/g y 300 mg KOH/g.

15 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la mezcla de reacción comprende además al menos un catalizador de estaño.

20 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma viscoelástica comprende un contenido de bismuto de entre 1 parte por millón y 750 partes por millón.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma viscoelástica comprende un contenido de bismuto de entre 6 partes por millón y 450 partes por millón.

25 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma viscoelástica comprende un contenido de bismuto de entre 12 partes por millón y 400 partes por millón.

En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el artículo es un dispositivo de acolchado.

30 En una realización alternativa, se proporciona una composición, un método de producción de la misma, y los artículos hechos a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el artículo es uno de una almohada y un colchón.

Descripción detallada

35 Las realizaciones de la presente invención proporcionan un método de producción de espumas viscoelásticas con excelentes propiedades físicas tales como la deformación remanente por compresión, mientras que al mismo tiempo tienen bajas cantidades de COV y de aminas aromáticas en las espumas. Las espumas se producen por la reacción de al menos una composición de poliol con al menos un isocianato en presencia de al menos un catalizador a base de bismuto. Sorprendentemente, se ha encontrado que tales espumas producidas usando el al menos un catalizador a base de bismuto muestran cantidades reducidas de COV y tienen un orden de magnitud menos de aminas aromáticas que las espumas comparables hechas usando otros catalizadores. La composición de poliol comprende al menos un poliol o una mezcla de polioles. La composición de poliol puede incluir también otras especies reactivas con isocianato, tales como extensores de cadena y agentes de reticulación.

45 Ya que se cree que la composición de poliol determina principalmente la T_g de la espuma, y por lo tanto el comportamiento viscoelástico de la espuma, en la mayoría de los casos la composición de poliol se selecciona para proporcionar la espuma con una T_g en el intervalo entre -20 y 40 °C, especialmente entre -10 y 25 °C. La composición de poliol se puede seleccionar de manera que el índice de hidroxilo total de todas las especies reactivas con isocianato de la composición de poliol (excepto el agua) esté entre 100 mg KOH/g y 300 mg KOH/g. Todos los valores individuales y los subintervalos entre 100 mg KOH/g y 300 mg KOH/g se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, el índice de hidroxilo total puede ser desde un límite inferior de 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 140, o 150 a un límite superior de 200, 225, 250, 275, o 300. Por ejemplo, el índice de hidroxilo total puede estar en el intervalo de 100 a 300; o como alternativa, el índice de hidroxilo total puede estar en intervalo de 115 a 250; o como alternativa, el índice de hidroxilo total puede estar en el intervalo de 125 a 225.

55 El al menos un poliol puede incluir aquellos polioles con una funcionalidad de desde 2,5 a 4 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular entre 300 y 1.500. En una realización, el al menos un poliol puede tener un peso

molecular entre 400 y 1.300, y en otra, entre 400 y 1.100. Los pesos moleculares del polioli en la presente invención son todos pesos moleculares promedios en número.

5 El al menos un polioli puede ser un tipo poliéter o poliéster. Son adecuados polímeros y copolímeros de acrilato con funcionalidad hidroxilo. El al menos un polioli puede ser un polímero de óxido de propileno u óxido de etileno, o un copolímero (aleatorio o en bloque) de óxido de propileno y óxido de etileno. El polioli puede tener grupos hidroxilos primarios o secundarios, pero tiene preferiblemente grupos hidroxilos principalmente secundarios.

10 Además del al menos un polioli descrito anteriormente, la composición de polioli puede incluir también monoalcoholes o polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 150. El(Los) monoalcohol(es) o polioli(es) se puede(n) usar para realizar varias funciones, tales como abrir las celdillas, proporcionar transiciones vítreas a temperatura adicionales más altas o más bajas para el poliuretano, modificar el perfil de reacción del sistema y modificar las propiedades físicas del polímero, o para realizar otras funciones. Generalmente, el(los) monoalcohol(es) o polioli(es) adicional(es) pueden tener un peso molecular de desde 200 a 13.000, o más, y una funcionalidad de desde 1 a 8 o más grupos hidroxilo por molécula. Un monoalcohol o polioli puede tener, por ejemplo, un peso molecular de 1.500 a 9.000, especialmente de 2.400 a 7.500, y una funcionalidad de desde 1 a 8, especialmente de 1 a 4, grupos hidroxilo por molécula. Otro monoalcohol o polioli adecuado tiene una funcionalidad de desde 1 a 2 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular de 600 a 1.500.

20 El monoalcohol o polioli puede ser un polímero de uno o más óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de 1,2-butileno, o mezclas de tales óxidos de alquileno. Poliéteres preferidos son los óxidos de polipropileno o los polímeros de una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. El monoalcohol o polioli también puede ser un poliéster. Estos poliésteres incluyen los productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos o anhídridos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles usados en la preparación de polioles de poliéster pueden tener un peso equivalente de 150 o menos, e incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butano diol, 1,6- hexano diol, 1,8-octano diol, neopentil glicol, ciclohexano dimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilol propano, 1,2,6-hexano triol, 1,2,4-butano triol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, glucósido de metilo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, y dibutilenglicol.

Los polímeros de polibutadieno con funcionalidad de hidroxilo también son útiles como monoalcoholes y polioles.

Monoalcoholes y polioles adicionales de interés particular incluyen:

- 1) homopolímeros de poli(óxido de propileno) o copolímeros aleatorios de óxido de propileno y hasta un 20 % en peso de óxido de etileno, con una funcionalidad de desde 2 a 4 y un peso equivalente de 800 a 2.200;
- 35 2) homopolímeros de óxido de etileno o copolímeros (aleatorios o en bloques) de óxido de etileno y hasta un 50 % en peso de un óxido de alquileno de C₃ o superior, con una funcionalidad de desde 3 a 8, especialmente de 5 a 8, y un peso equivalente de desde 1.000 a 3.000;
- 40 3) un homopolímero de óxido de etileno u óxido de propileno, o un copolímero aleatorio de óxido de etileno y óxido de propileno, con una funcionalidad de aproximadamente 1 y un peso molecular de 200 a 3.000, especialmente de 1.000 a 3.000, incluyendo aquellos monoalcoholes del tipo descrito en el Documento de Patente de Número WO 01/57104;
- 45 4) un polioli polímero que contiene un monoalcohol o polioli con un peso equivalente de 500 o mayor y una fase de polímero disperso. La fase dispersa de polímero puede ser partículas de un monómero etilénicamente insaturado (de los que son de particular interés el estireno, el acrilonitrilo y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo), partículas de poliurea o partículas de poliuretano. La fase dispersa puede constituir del 5 al 60 % en peso del polioli polímero;
- 50 5) un polioli polímero con actividad autocatalítica y que puede sustituir a una parte o a la totalidad de la amina y/o del catalizador organometálico usado generalmente en la producción de espumas de poliuretano. Polioles autocatalíticos son aquellos hechos a partir de un iniciador que contiene una amina terciaria, polioles que contienen un grupo amina terciaria en la cadena del polioli o un polioli parcialmente cubierto con un grupo amina terciaria. El polioli autocatalítico se puede añadir para sustituir entre el 10 % en peso y el 50 % en peso del catalizador de amina manteniendo al mismo tiempo el mismo perfil de reacción. Alternativamente, tales polioles autocatalíticos se pueden añadir para mejorar el tiempo de desmolde. Tales polioles autocatalíticos se describen en el Documento de Patente Europea de Número EP 539.819, en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 5,672,636; 3.428.708; 5.482.979; 4.934.579 y 5.476.969 y en el Documento de Patente de Número WO 01/58.976. Ejemplos de tales polioles autocatalíticos incluyen los polioles VORANOL VORACTIV disponibles de The Dow Chemical Company, tal como el VORANOL VORACTIV VV 7000.

6) mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores.

La composición de poliol puede incluir también al menos un poliol a base de un aceite natural. Los polioles a base de aceite natural son polioles a base de o derivados de recursos de materias primas renovables tales como aceites de semillas de plantas vegetales naturales y/o modificadas genéticamente (GMO, por sus siglas en inglés) y/o grasas de origen animal. Dichos aceites y/o grasas está formado generalmente por triglicéridos, es decir, ácidos grasos junto con glicerol. Tales aceites vegetales pueden tener al menos un 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en los triglicéridos. El producto natural puede contener al menos un 85 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de aceites vegetales incluyen, aceites 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 vegetales/grasas de origen animal.

Para su uso en la producción de espumas de poliuretano, el material natural se puede modificar para dar al material grupos reactivos con isocianato o para aumentar el número de grupos reactivos con isocianato en el material. Preferiblemente, dichos grupos reactivos son un grupo hidroxilo. Para preparar los polioles a base de aceite natural se pueden usar varios agentes químicos. Tales modificaciones de un recurso renovable incluyen, por ejemplo, epoxidación, hidroxilación, ozonólisis, esterificación, hidroformilación, o alcoxilación. Tales modificaciones son conocidas comúnmente en la técnica y se describen, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 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 de Números WO 2004/020497, WO 2004/096744 y WO 2004/096882.

Después de la producción de tales polioles por modificación de aceites naturales, los productos modificados se pueden alcoxilar de manera adicional. El uso de óxido de etileno (EO, por sus siglas en inglés) o de mezclas de EO con otros óxidos, introduce restos hidrófilos en el poliol. En una realización, el producto modificado se somete alcoxilación con EO suficiente para producir un poliol a base de aceite natural con entre un 10 % en peso y un 60 % en peso de EO; preferiblemente entre 20 % en peso y 40 % en peso de EO.

En otra realización, los polioles a base de un aceite natural se obtienen mediante un proceso de múltiples etapas en donde los aceites vegetales/grasas animales se someten a transesterificación y se recuperan los ácidos grasos constituyentes. Esta etapa es seguida por la hidroformilación de los dobles enlaces carbono-carbono en los ácidos grasos constituyentes para formar grupos hidroximetilo, y luego por la formación de un poliéster o poliéter/poliéster por reacción del ácido graso hidroximetilado con un compuesto iniciador apropiado. Tal proceso de múltiples etapas se conoce comúnmente en la técnica, y se describe, por ejemplo, en las Publicaciones PCT de Números WO 2004/096882 y 2004/096883. El proceso de múltiples etapas 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 múltiples etapas para la producción de los polioles a base de aceite natural puede ser cualquier iniciador usado en la producción de polioles convencionales a base de petróleo. Preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en neopentilglicol, 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; dietanolamina alcanodiolos, tales como 1,6-hexanodiol y 1,4-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol, trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilendiamina; dietilentriamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; Alcohol dimerol (diol de 36 átomos de carbono disponible en Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en glicerol; etilenglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; etilendiamina; pentaeritritol; dietilentriamina; sorbitol; sacarosa; o cualquiera de los mencionados previamente, donde al menos uno de los grupos alcohol o amina presente en el mismo, se ha hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno, o una mezcla de los mismos; y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el iniciador es glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, y/o una mezcla de los mismos.

En una realización, los iniciadores se alcoxilan con óxido de etileno o con una mezcla de etileno y al menos otro óxido de alquileo para dar un iniciador alcoxilado con un peso molecular entre 200 y 6.000, preferiblemente entre 500 y 3.000.

La funcionalidad del al menos un poliol a base de aceite natural, no está por encima de 1,5 y generalmente no es mayor de 6. En una realización, la funcionalidad está por debajo de 4. El índice de hidroxilo del al menos un poliol a base de aceite natural está por debajo de 300 mg KOH/g, preferiblemente entre 20 y 300, más preferiblemente entre 40 y 200. En una realización, el índice de hidroxilo está por debajo de 100. En una realización, el índice de hidroxilo está entre 20 y 40.

También se puede usar una combinación de dos tipos o más de polioles a base de aceite natural, ya sea para

maximizar el nivel del aceite de semilla en la formulación de la espuma, o para optimizar el procesamiento de la espuma y/o características específicas de la espuma, tales como la resistencia al envejecimiento en húmedo.

La composición de polioliol se hace reaccionar con al menos un isocianato para formar una espuma de poliuretano. El isocianato puede ser un isocianato orgánico con una media de 1,8 o más grupos isocianato por molécula. La funcionalidad de isocianato es preferiblemente de 1,9 a 4, y más preferiblemente de 1,9 a 3,5 y especialmente 1,9 a 2,5. Isocianatos adecuados incluyen isocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Generalmente se prefieren isocianatos aromáticos a base del coste, a la disponibilidad y a las propiedades impartidas al producto de poliuretano. Isocianatos de ejemplo incluyen, por ejemplo, diisocianato de m-fenileno, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), los diversos isómeros del diisocianato de difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés), 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, MDI hidrogenado (H12 MDI), 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de metoxifenilo, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano, trisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, polifenilisocianatos de polimetileno, polifenilisocianatos de polimetileno hidrogenados, 2,4,6-trisocianato de tolueno, y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetil- difenilmetano. Isocianatos preferidos incluyen MDI y derivados de MDI tales como los productos de MDI "líquido" modificado con biuret y MDI polimérico, así como mezclas de los isómeros 2,4- y 2,6- del TDI. En una realización, el isocianato es una mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno que contiene al menos un 80 % en peso del isómero 2,4-.

El al menos un isocianato se hace reaccionar a un índice de isocianato de entre 70 y 110, preferiblemente entre 75 y 100, más preferiblemente entre 80 y 95. El índice de isocianato es la relación de grupos isocianato a átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en una formulación, dada como un porcentaje. De este modo, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente 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.

Uno o más agentes de reticulación están opcionalmente presentes en la formulación de la espuma, además de los polioliol descritos anteriormente. Si se usan, las cantidades de los agentes de reticulación usados son preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,25, y preferiblemente como máximo 1, más preferiblemente como máximo 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de los polioliol totales.

Los agentes de reticulación pueden ser materiales con tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y preferiblemente un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos de 400. Los agentes de reticulación tienen preferiblemente al menos 3 y preferiblemente como máximo 8, más preferiblemente aproximadamente 4 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria por molécula y tienen un peso equivalente de preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 50 y, de forma independiente preferiblemente como máximo 200, más preferiblemente como máximo 125. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados incluyen dietanol amina, monoetanol amina, trietanol amina, mono- di- o tri(isopropanol) amina, glicerina, trimetilol propano, pentaeritritol, y sorbitol.

También es posible usar uno o más extensores de cadena en la formulación de espuma. Un extensor de cadena puede ser un material con dos grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de preferiblemente menos de aproximadamente 400, preferiblemente al menos aproximadamente 31 y más preferiblemente como máximo aproximadamente 125. Los grupos reactivos con los grupos isocianato son preferiblemente grupos hidroxilo, amina primaria alifática o aromática o amina secundaria alifática o aromática. Ejemplos representativos de extensor de cadena incluyen aminas, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripilenglicol, etilendiamina, fenilendiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno. Si se usan, los extensores de cadena están típicamente presentes en una cantidad de preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 3 y, de forma independiente, preferiblemente como máximo 50, más preferiblemente como máximo 25 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol de alto peso equivalente.

El uso de tales agentes de reticulación y de extensores de cadena se conoce en la técnica como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.863.979 y en el Documento de Patente de Europa de Número EP 0 549 120.

Para producir una espuma de poliuretano, se puede usar un agente de soplado. En la producción de espumas de poliuretano flexibles, puede ser preferible el agua como agente de soplado. La cantidad de agua es preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 0,8, y con independencia preferiblemente como máximo 6, más preferiblemente como máximo 4 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol total. Otros agentes de soplado y sus usos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos o sus sales se usan opcionalmente como agentes de soplado reactivos. Otros agentes de soplado incluyen dióxido de carbono líquido o gaseoso, cloruro de metileno, acetona, pentano, isopentano, metilal o dimetoximetano, carbonato de dimetilo, o una combinación de los mismos. También se contempla en la práctica de la presente invención el uso de la presión atmosférica reducida o aumenta artificialmente, como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.194.453. Una espuma se sopla opcionalmente con uno cualquiera o con cualquier combinación de tales agentes o medios.

Además de los componentes anteriores, puede ser deseable emplear otros ciertos ingredientes en la preparación de los polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales están emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, retardadores de llama, colorantes, antioxidantes, agentes antimicrobianos, agentes de refuerzo, cargas, incluyendo espuma de poliuretano reciclada en forma de polvo, o una combinación de éstos, con o sin otros aditivos.

Se usan uno o más catalizadores para la reacción de la composición de polioliol y, opcionalmente, del agua con el isocianato. En las diversas realizaciones de la invención, al menos un catalizador es un catalizador a base de bismuto. Catalizadores a base de bismuto incluyen, por ejemplo, carboxilatos de bismuto tales como acetato, oleato, octoato o neodecanoato, por ejemplo, nitrato de bismuto, haluros de bismuto tales como bromuro, cloruro o yoduro, por ejemplo, sulfuro de bismuto, carboxilatos básicos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto, subgalato de bismuto o subsalicilato de bismuto, por ejemplo, y combinaciones de los mismos. Cada catalizador a base de bismuto es preferiblemente un catalizador de órgano-bismuto. Tales catalizadores de órgano-bismuto incluyen, por ejemplo, carboxilatos y sulfonatos, que son los preferidos entre los catalizadores de órgano-bismuto. Ejemplos de sulfonatos incluyen sulfonatos aromáticos tales como p-toluensulfonato y sulfonatos alifáticos tales como metanosulfonato y trifluorometanosulfonato. El catalizador a base de bismuto incluye más preferiblemente al menos un carboxilato de bismuto, tal como 2-etilhexanoato, estearato, tris(2-etil-hexaoctoate) o octoato, decanoato, preferiblemente el carboxilato de ácidos carboxílicos con preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 5, lo más preferiblemente al menos 8 átomos de carbono, y ventajosamente como máximo 20, preferiblemente como máximo 17, más preferiblemente como máximo 15, lo más preferiblemente como máximo 12 átomos de carbono, y de tales ácidos carboxílicos, preferiblemente los ácidos alifáticos. En una realización de la invención, el catalizador a base de bismuto es neodecanoato de bismuto. En una realización, el catalizador a base de bismuto es un catalizador organometálico de baja acidez (ácido libre menor del 34 por ciento), especialmente neodecanoato de bismuto, como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.825.238.

El nivel de catalizador a base de bismuto o combinación del mismo empleado para formar el poliuretano es entre 0,005 partes por cien partes (PPHP, del inglés per hundred parts) de polioliol en peso y 2 PPHP. Todos los valores individuales y los subintervalos entre 0,005 PPHP y 2 PPHP se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, el nivel de catalizador a base de bismuto será desde un límite inferior de 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 o 0,03 PPHP, a un límite superior de 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5 o 2,0 PPHP. Por ejemplo, el nivel de catalizador a base de bismuto puede estar en el intervalo de 0,005 a 2 partes PPHP; o como alternativa, el nivel de catalizador a base de bismuto puede estar en el intervalo de 0,01 a 1,5 PPHP; o como alternativa, el nivel de catalizador a base de bismuto puede estar en el intervalo de 0,02 a 1,0 PPHP. Es decir, cuando el catalizador a base de bismuto se usa para catalizar, por ejemplo para la formación de un prepolímero, el peso total de los polioles como una base para determinar la cantidad de catalizador a usar es el peso de todos los polioles que van a compensar el prepolímero. Del mismo modo, cuando la reacción en cuestión incluye, por ejemplo, un prepolímero con funcionalidad hidroxilo y otros polioles a reaccionar con el isocianato, el peso del prepolímero total incluye el del prepolímero con funcionalidad hidroxilo y el de los otros polioles que entran en reacción para formar un poliuretano. El uso de un catalizador a base de bismuto en cualquier etapa de la formación del poliuretano, es decir, en la formación de al menos un prepolímero, en la formación de un poliuretano final o en una combinación de las mismas está dentro de la práctica de la invención. En una realización, el catalizador a base de bismuto se usa al menos en la formación del poliuretano final, si están o no implicados uno o más prepolímeros en una etapa anterior o intermedia y si está implicado o no al menos un catalizador a base de bismuto en cualquier etapa anterior o intermedia que opcionalmente pueda producirse.

Además del catalizador a base de bismuto, se usa opcionalmente cualquier catalizador adecuado para formar catalizadores de uretanos. Tales catalizadores incluyen compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos con isocianato y compuestos organometálicos. Tales catalizadores incluyen compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos con isocianato y compuestos organometálicos. Compuestos de amina terciaria de ejemplo incluyen trietilendiamina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentiaramina, tetrametiletetilendiamina, bis(dimetilaminoetil) éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilamino-propilamina, dimetilbencilamina y combinaciones de las mismas. Catalizadores organometálicos de ejemplo incluyen órgano-mercurio, órgano-plomo, órgano-férricos, órgano-estaño, órgano-litio y combinaciones de los mismos. Entre los diversos catalizadores adicionales, se prefieren aquellos compuestos que contienen nitrógeno tales como los enumerados. Algún catalizador adicional, que contiene preferiblemente nitrógeno, a menudo es particularmente útil cuando el catalizador a base de bismuto es distinto de un carboxilato.

Cuando se usa al menos un catalizador que contiene nitrógeno, preferiblemente un catalizador de amina, con al menos un catalizador a base de bismuto la cantidad de catalizador que contiene nitrógeno o combinación de los mismos es preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 0,08, más preferiblemente al menos 0,1; y opcionalmente preferiblemente como máximo 5, más preferiblemente como máximo 4, más preferiblemente como máximo 2 PPHP a base del peso de los polioles totales en la reacción que se cataliza.

El procesamiento para producir productos de poliuretano se conoce bien en la técnica. En general, los componentes de la mezcla de reacción que forman el poliuretano se pueden mezclar entre sí de cualquier manera conveniente,

por ejemplo usando cualquiera de los equipos de mezcla y de los procesos descritos en la técnica anterior para el propósito de la invención, tal como se describe en "Polyurethane Handbook", por G. Oertel, Editor Hanser.

En general, la espuma de poliuretano se prepara mezclando el isocianato y la composición de polioliol en presencia de al menos un agente de soplado, al menos un catalizador y otros ingredientes opcionales como se desea, en condiciones tales que el isocianato y la composición de polioliol reaccionan para formar un polímero de poliuretano y/o de poliurea mientras el agente de soplado genera un gas que se expande la mezcla de reacción. La espuma se forma opcionalmente por el denominado método del prepolímero, tal como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU de Número 4.390.645, por ejemplo, en donde se hace reaccionar primero un exceso estequiométrico de isocianato con el(los) polioliol(es) de alto peso equivalente para formar un prepolímero, el cual en una segunda etapa se hace reaccionar con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Por ejemplo, también son adecuados los métodos de espumación, como los descritos en los Documentos de Patente de los EE.UU de Números 3.755.212; 3.849.156 y 3.821.130. Se prefieren los denominados métodos de una etapa simple, como los que se describen en el Documento de Patente de los EE.UU de Número US 2.866.744. En estos métodos de una etapa simple, el isocianato y todos componentes reactivos con isocianato se ponen juntos simultáneamente y se hacen reaccionar. Tres métodos de una etapa simple ampliamente usados, que están entre los métodos adecuados para su uso en esta invención, incluyen los procesos convencionales de espuma en forma de plancha, los procesos de espuma en forma de plancha de alta resiliencia, el proceso de espuma en forma de plancha viscoelástica y los métodos de espuma moldeada.

Se prepara convenientemente espuma en placas mezclando los ingredientes de la espuma y dispensándolos a una cuba u otra región donde la mezcla reacciona, se hincha libremente contra la atmósfera (a veces bajo una película u otra cubierta flexible) y se cura. En la producción de espuma en bloques a escala comercial común, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de estos) se bombean independientemente a una cabeza de mezclado 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 masa de espuma. Las espumas resultantes tienen densidades por debajo de 100 kg/m^3 . Todos los valores individuales y los subintervalos por debajo de 100 kg/m^3 se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 30, 35,40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, u 80, hasta un límite superior de 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 o 95.

La espuma moldeada se puede hacer según las realizaciones de la invención transfiriendo los reactivos (composición de polioliol, isocianato, agente de soplado, y agente tensioactivo) a un molde cerrado donde tiene lugar la reacción de espumación para producir una espuma conformada. Se usan opcionalmente cualquiera de un proceso llamado de "moldeo en frío", en donde el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o un proceso de "moldeo en caliente", en donde el molde se calienta para controlar el curado. Las espumas moldeadas pueden tener densidades por debajo de 100 kg/m^3 . Todos los valores individuales y los subintervalos por debajo de 100 kg/m^3 se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 30, 35,40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, u 80, hasta un límite superior de 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 o 95.

Las aplicaciones para las espumas producidas por las realizaciones de la presente invención son conocidas en la técnica, o dentro de la experiencia en la técnica. Por ejemplo, las espumas viscoelásticas encuentran uso en aplicaciones tales como ropa de cama, muebles, suelas interiores de zapatos, tapones para los oídos, asientos de automóviles, viseras para el sol, aplicaciones de embalaje, reposabrazos, paneles de puertas, piezas de aislamiento de ruido, forros para cascos, otras aplicaciones de amortiguación y de gestión de energía, o cuadros de mando.

Las realizaciones de la presente invención incluyen espumas con una resiliencia de como máximo un 25 por ciento, medido según la norma ASTM D3574-03. Por ejemplo, la resiliencia puede ser desde un límite inferior de 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 8,5, 9, 9,5, 10 o 10,5, hasta un límite superior de 5, 6,5, 7, 7,5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25.

Las espumas viscoelásticas pueden, según las realizaciones de la invención, tener una emisión de COV totales por debajo de $1.000 \mu\text{g/m}^3$, medida por el método de ensayo EUROPUR. El método de ensayo EUROPUR se realiza como se describe en texto técnico EuroPUR titulado "CertiPUR Label for Flexible Polyurethane Foams" publicado el 6 de Agosto de 2008, bajo el título "1.4. Emission of volatile organic compounds". Todos los valores individuales y los subintervalos por debajo de 1.000 kg/m^3 se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la emisión de COV totales puede ser desde un límite inferior de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 o $600 \mu\text{g/m}^3$ a un límite superior de 200, 250, 300, 500, 750 o 1.000 mg/m^3 . Por ejemplo, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $100 \mu\text{g/m}^3$ a $600 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $50 \mu\text{g/m}^3$ a $500 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $10 \mu\text{g/m}^3$ a $500 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $100 \mu\text{g/m}^3$ a $500 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $200 \mu\text{g/m}^3$ a $500 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $300 \mu\text{g/m}^3$ a $500 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $500 \mu\text{g/m}^3$ a $400 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener una emisión de COV en el intervalo de $100 \mu\text{g/m}^3$ a $400 \mu\text{g/m}^3$; o como alternativa, las espumas viscoelásticas

pueden tener una emisión de COV en el intervalo de 200 µg/m³ a 400 µg/m³;

5 Las espumas viscoelásticas pueden, según las realizaciones de la invención, tener un contenido de amina aromática total por debajo de 10 partes por millón (ppm), según lo medido por el método de ensayo EUROPUR para la 2,4-Toluendiamina (2,4 TDA) y para el 4,4'-Diaminodifenilmetano (4,4' MDA). El método de ensayo EUROPUR se realiza como se describe en texto técnico EuroPUR titulado "CertiPUR Label for Flexible Polyurethane Foams" publicado el 6 de Agosto de 2008, bajo el título "1.3. TDA and/or MDA (resp. for TDI and/or MDI based foam)". Todos los valores individuales y los subintervalos por debajo de 10 ppm se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, el contenido de amina aromática puede ser desde un límite inferior de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0 o 7,0 ppm a un límite superior de 0,5, 10 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 o 9,5 ppm. Por ejemplo, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de amina aromática total en el intervalo de 0,2 a 5 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de amina aromática en el intervalo de 0,5 a 5,0 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de aminas aromáticas en el intervalo de 0,8 a 5,0 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de amina aromática en el intervalo de 1 a 5 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de aminas aromáticas en el intervalo de 0,2 a 3,5 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de aminas aromáticas en el intervalo de 0,5 a 3,5 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de aminas aromáticas en el intervalo de 0,8 a 3,5 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de aminas aromáticas en el intervalo de 1,0 a 3,5 ppm;

20 Las espumas viscoelásticas pueden, según las realizaciones de la invención, tener un contenido de bismuto de entre 1 ppm y 750 ppm. El bismuto puede estar presente en la forma del catalizador a base de bismuto, como un producto derivado del catalizador a base de bismuto, o como catalizador en base bismuto reaccionado. Todos los valores individuales y subintervalos entre 1 ppm y 750 ppm se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de bismuto puede ser desde un límite inferior de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20 o 25 ppm, hasta un límite superior de 100, 150, 200, 250, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 25 450, 475, 500, 525, 550, 600, 625, 650, 675, 700, 725 o 750 ppm. Por ejemplo, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de bismuto en el intervalo de 3 a 725 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de bismuto en el intervalo de 6 a 450 ppm; o como alternativa, las espumas viscoelásticas pueden tener un contenido de bismuto en el intervalo de 12 a 400 ppm.

30 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:

- | | | |
|----|------------------|---|
| 35 | VORANOL* CP 3322 | Un triol de peso equivalente 48 de un 87 por ciento de óxido de propileno y un 13 por ciento de óxido de etileno, disponible de The Dow Chemical Company. |
| | VORANOL* CP 1421 | Un triol de peso equivalente 1700 de un 25 por ciento de óxido de propileno y un 75 por ciento de óxido de etileno, disponible de The Dow Chemical Company. |
| | VORALUX* HT760 | Un triol de óxido de propileno de peso equivalente 240, disponible de The Dow Chemical Company. |
| 40 | NIAX A-1 | Un catalizador de amina terciaria disponible de Momentive Performance Materials. |
| | NIAX L 620 | Un tensioactivo de silicona disponible de Momentive Performance Materials. |
| | NIAX L 627 | Un tensioactivo de silicona disponible de Momentive Performance Materials. |
| | DABCO 33LV | Una disolución de trietilendiamina al 33 % en peso en propilenglicol disponible de Air Products and Chemicals Inc. |
| 45 | DABCO MB 20 | Un neodecanoato de bismuto disponible de Air Products & Chemicals Inc. |
| | KOSMOS 29 | Un catalizador de octoato estannoso disponible en Evonik Industries. |
| | VORATANE* T-80: | Un neodecanoato de bismuto disponible de Air Products & Chemicals Inc. Una composición de diisocianato de tolueno (diisocianato de 2,4-tolueno al 80 % y diisocianato de 2,6-tolueno al 20 % en peso) disponible en The Dow Chemical Company. |

50 * VORALUX, VORANOL y VORANATE son marcas registradas de The Dow Chemical Company.

La espuma en forma de plancha continua se produce usando una máquina de plancha continua Polymech equipada con corrientes separadas para poliols, agua, catalizadores, tensioactivos, aditivos, e isocianato acondicionados a

ES 2 568 776 T3

una temperatura de 22 °C. Los polioles se vierten con una velocidad combinada de 20 kg/min sobre una cinta transportadora en movimiento a una velocidad de transporte de 3,4 a 3,5 m/minuto. Todas las formulaciones para los ejemplos y los ejemplos comparativos incluyen los materiales listados en la Tabla 1:

Tabla 1

Material	Partes
VORALUX* HT 760	73
VORANOL* CP 3322	21
VORANOL* CP 1421	6
NIAX A-1	0,15
DABCO 33LV	0,3
Niax L620	0,3
Niax L627	1,0
Agua	1,5

5

Además, las formulaciones incluyen ya sea un catalizador a base de estaño (KOSMOS 29, Ejemplos Comparativos C1-C4) o un catalizador a base de bismuto (DABCO MB 20, Ejemplos E1-E6) e isocianato (VORANATE* T-80) como se recoge en la Tabla 2:

Tabla 2

	Unidad	Método de Prueba	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Material												
KOSMOS 29	Partes		0,04	0,02	0,12	0,08						
Dabco MB 20	Partes						0,08	0,04	0,02	0,16	0,12	0,08
VORATANE* T-80	Fusión		90	90	80	80	90	90	90	80	80	80
Propiedad de la Espuma												
Densidad	kg/m ³	ISO 3386:1986	57,7	55,9	60,4	70,4	58,5	59,5	59,3	63	64,6	66,7
Dureza de indentación (CFD, por sus siglas en inglés) 25 %	KPa	ISO 3386:1986	1,78	1,25	0,45	0,47	2,88	1,82	1,75	0,83	0,078	1,10
CFD 40 %	KPa	ISO 3386:1986	2,23	1,55	0,69	0,70	2,33	2,23	2,17	1,09	1,02	1,38
CFD 50 %	KPa	ISO 3386:1986	2,72	1,9	0,92	0,98	2,86	2,73	2,63	1,38	1,30	1,71
CFD 65 %	KPa	ISO 3386:1986	4,45	3,15	1,76	2,09	4,74	4,53	4,38	2,49	2,37	2,95
Factor de Soporte (SAG, por sus siglas en inglés)	KPa	ISO 3386:1986	1,52	1,52	2,20	2,09	1,52	1,51	1,50	1,67	1,67	1,56
Histéresis	m ³ /h (scfm)	ISO 3386:1986	113,4 (67,1)	114,9 (68)	50,0 (29,6)	48,2 (28,5)	112,1 (66)	115,9 (68,2)	117,9 (69,4)	91,2 (53,7)	94,0 (55,9)	115,2 (67,8)
Resistencia al Desgarro	N/m	ISO 8067:1989	207	190	93	111	226	219	215	128	120	137
Resiliencia	%	ASTM D3574-05	3	3	1,2	2,5	2,6	3	3,0	3,9	3,8	4,9
Flujo de aire sin apretar	m ³ /h (scfm)	ASTM D3574-05	1,37 (0,81)	2,00 (1,18)	0,57 (0,34)	1,15 (0,68)	1,61 (0,95)	1,83 (1,08)	2,20 (1,3)	0,81 (0,48)	1,46 (0,86)	2,93 (1,37)
CS 50 %	%	ASTM 3574-05	0,9	1,0	11,4	13,2	0,9	1,1	1,0	4,0	4,1	1,7
CS 75 %	%	ASTM 3574-05	0,6	1,1	42,5	19	1,0	0,9	0,4	3,5	2,8	1,3
2,4-toluendiamina	mg/kg	EUROPUR**	7,8		27,0		0,6				2,0	
4,4'-diamino-fenilmetano	mg/kg	EUROPUR**	<0,2		<0,2		<0,2				<0,2	
** El método de ensayo EUROPUR se realiza como se describe en texto técnico EuroPUR titulado "Certipur Label for Flexible Polyurethane Foams" publicado el 6 de Agosto de 2008, bajo el título "1.3. TDA and/or MDA (resp. for TDI and/or MDI based foam)". Las muestras se ensayaron por extracción (usando una disolución acuosa de ácido acético al 1%) seguido por el análisis con HPLC (del inglés high performance liquid chromatography) (cromatografía líquida de alta resolución).												

5 La Tabla 2 proporciona también los resultados de las mediciones de propiedades de varias espumas. Se puede observar que el nivel de 2,4-toluendiamina es mucho menor en las espumas basadas en el catalizador a base de bismuto a un índice de 90, y sorprendentemente más bajo a un índice de 80. El nivel de 2,4-toluendiamina es más de un orden de magnitud menor en las espumas basadas en el catalizador a base de bismuto que en las espumas basadas en el catalizador de estaño, y están muy por debajo del límite estándar de CertiPUR de 5 ppm. También se puede ver que los resultados de la deformación remanente por compresión al 50 % y al 70 % (CS 50 % y CS 75 %) para las espumas basadas en el catalizador a base de bismuto y para los catalizadores a base de estaño son comparables a un índice de isocianato de 90. Sin embargo, a un índice de isocianato de 80, las espumas basadas en el catalizador a base de bismuto tienen sorprendentemente deformaciones permanentes por compresión al 50 % y al 75 % mucho más bajas.

10 Aunque la descripción anterior se refiere a las realizaciones de la presente invención, se pueden encontrar otras y posteriores realizaciones de la invención sin desviarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma se determina según las realizaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1. Una espuma de poliuretano viscoelástica, que comprende:
 el producto de reacción de una mezcla de reacción que incluye al menos un polioliol y al menos un isocianato, en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar en presencia de al menos un catalizador que comprende bismuto, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una densidad de menos de 100 kg/m³ y una resiliencia de menos del 25 %.
2. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 1, en donde la resiliencia es menor del 15 %.
3. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 1, en donde la resiliencia es menor del 10 %.
4. La espuma de poliuretano viscoelástica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que además comprende además un contenido de amina aromática de menos de 10 partes por millón.
5. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 1, en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 70 y 110, y en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene un contenido de amina aromática de menos de 5 partes por millón.
6. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 4 o 5, en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 75 y 100, y en donde el contenido de amina aromática es menor de 2 partes por millón.
7. La espuma de poliuretano viscoelástica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de entre 80 y 95.
8. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 1, que además comprende una deformación remanente por compresión al 50 % de menos de 10 y una deformación remanente por compresión al 75 % de menos de 10, y en donde el al menos un polioliol y el al menos un isocianato se hacen reaccionar a un índice de isocianato de menos de 85.
9. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 8, en donde la deformación remanente por compresión al 50 % es menor de 5 y la deformación remanente por compresión al 75 % es menor de 5.
10. La espuma de poliuretano viscoelástica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una emisión de COV totales de menos de 1.000 µg/m³.
11. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 1, en donde la espuma de poliuretano viscoelástica tiene una emisión de COV totales de menos de 300 µg/m³.
12. La espuma de poliuretano viscoelástica de la reivindicación 1, en donde el al menos un polioliol comprende una composición de polioliol con un índice de hidroxilo total de todas las especies reactivas con isocianato de la composición de polioliol, con exclusión del agua, de entre 100 mg KOH/g y 300 mg KOH/g.
13. Un método para preparar una espuma de poliuretano viscoelástica, que comprende: combinar una mezcla de reacción que incluye al menos un polioliol, al menos un isocianato, y al menos un catalizador que comprende bismuto para formar una espuma con una densidad de menos de 100 kg/m³ y una resiliencia de menos del 25 %.
14. Un artículo que comprende la espuma de poliuretano viscoelástica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
15. El artículo de la reivindicación 14, en donde el artículo es un dispositivo de acolchado.
16. Una espuma viscoelástica, que comprende un contenido de bismuto de entre aproximadamente 1 parte por millón y 750 partes por millón, en donde la espuma viscoelástica tiene una densidad de menos de 100 kg/m³ y una resiliencia de menos del 25 %.
17. La espuma viscoelástica de la reivindicación 16, en donde el contenido de bismuto está entre 12 partes por millón y 400 partes por millón.