

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 002**

51 Int. Cl.:

C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2010 PCT/GB2010/000381**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2010 WO10100421**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2010 E 10711917 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2403890**

54 Título: **Espumas de poliuretano que comprenden polioles basados en lípidos**

30 Prioridad:

04.03.2009 GB 0903717
06.04.2009 GB 0905948
03.06.2009 GB 0909563
11.06.2009 GB 0910063
20.07.2009 GB 0912558
07.10.2009 GB 0917550

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2017

73 Titular/es:

GREEN URETHANES LIMITED (100.0%)
Hill Croft Coton Road
Walton on Trent, DE12 8NL, GB

72 Inventor/es:

ROWLANDS, JEFFREY, PHILIP y
PAAP, FRANS

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 604 002 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano que comprenden polioles basados en lípidos

5 La invención se refiere a una espuma de poliuretano (PU) elaborada a partir de polioles basados en lípidos y, en particular, a una espuma de PU flexible, aunque se contemplan espumas rígidas, semi-flexibles/semi-rígidas y espumas microcelulares.

Son conocidos en la técnica y también cubiertos métodos para la fabricación de espumas de poliuretano (por ejemplo espumas de PU flexibles), por ejemplo de las páginas 170 - 235 del "Plastics Manual", Volumen 7, Polyurethanes Becker/Braun, 2a edición, publicado por la editorial Carl Hanser.

10 Convencionalmente, la espuma de PU (por ejemplo espumas de PU flexibles, semi-flexibles y rígidas) pueden obtenerse haciendo reaccionar un poliol con un isocianato multifuncional, de modo que los grupos NCO y OH forman enlaces uretano según una reacción de adición, y el poliuretano normalmente es espumado con dióxido de carbono producido *in situ* por una reacción del isocianato con agua, aunque pueden emplearse otros disolventes no reactivos volátiles y gases, por ejemplo acetona, pentano y dióxido de carbono inyectado, y puede emplearse una espumación mecánica de espuma para formar los espacios celulares dentro de la espuma.

20 Este proceso convencional puede llevarse a cabo como el llamado proceso de "one shot" (de una sola etapa), en el cual el poliol, el isocianato y el agua y/o el disolvente se mezclan entre sí con catalizadores y otros aditivos de modo que se forma el poliuretano y se convierte en espuma en el mismo paso. El proceso puede realizarse bajo condiciones de presión atmosférica aumentada o reducida para influir en la densidad y otras características del producto final.

No obstante, también es conocido el uso de un proceso de dos pasos, mediante el cual, en un primer paso, el poliol se hace reaccionar con isocianato para obtener un denominado "poliol modificado con isocianato" y éste es convertido en espuma por la reacción de isocianato y agua, con o sin disolvente inerte y/o gases, para producir dióxido de carbono, en un segundo paso.

25 Es deseable producir espumas de uretano (microcelulares, rígidas, semi-flexibles/semi-rígidas y flexibles) a partir de polioles basados en lípidos, tales como polioles basados en aceites naturales (NOPs). En este momento, a la fecha de esta solicitud, existen límites al nivel máximo de incorporación de NOP dentro de las formulaciones de uretano, por ejemplo en uno de los mayores potenciales usos de los NOP, en el denominado mercado de espuma en placas flexibles convencional, un máximo únicamente de aproximadamente 22 por ciento (php) del poliol basado en aceite crudo puede ser reemplazado por un NOP. Un nivel de incorporación superior a éste puede ser teóricamente posible, pero incluso con un 30 php en las espumas flexibles convencionales, los materiales no tienen unas propiedades físicas suficientemente buenas (tales como buen endurecimiento por compresión, baja sedimentación de la espuma después de total subida, buen procesamiento de espuma y seguridad de procesamiento, buena estabilidad de la espuma, buen tacto con la mano, incluyendo elasticidad y rebote, SAG bueno (factor de soporte), buena inflamabilidad, baja pérdida de histéresis y buena dureza de la espuma), para ser empleadas por la mayoría de los usuarios. En las formulaciones de espuma HR (Alta Elasticidad), el límite tolerado de inclusión de NOP puede ser tan bajo como 5 php, pero es típicamente de aproximadamente 10 php. Por encima de los niveles discutidos en general aquí, en el material pueden aparecer fallos inaceptables, por ejemplo fallos internos o "roturas", así como bolsas de espuma colapsada, lo cual puede ser un signo visual de que una inestabilidad próxima, provocando que el material sea desechado o recortado para desecharse. Por ejemplo, en los ejemplos de Renosol WO 2009/026424 se observa esta inclusión limitada de NOP.

45 La incorporación de estos materiales NOP dentro de las formulaciones de uretano es compleja por dos razones principales. La primera es que los NOP, por sus variadas estructuras, son hidrofóbicos, ya que las cadenas no contienen enlaces de oxígeno (éter o éster) en comparación a las materias primas de uretano basadas en aceites estándares. Como tales, éstas no se mezclan fácilmente y, por tanto, no reaccionan fácilmente con otros componentes también presentes en la formulación que han sido desarrollados antes de la introducción de los NOP.

50 El segundo problema es que los grupos OH en los NOP son generados por la utilización de dobles enlaces, la transesterificación con alcoholes multifuncionales o la escisión/oxidación radical. Todos ellos tienden a dar grupos hidroxilo estéricamente impedidos, distribuidos en puntos específicos a lo largo de la cadena de carbono del aceite natural, en oposición a estar colocados en el extremo de la cadena, lo cual es el caso para los polioles derivados de productos petroquímicos estándares (aceite crudo). Por tanto, los grupos hidroxilo de los NOP son por naturaleza menos reactivos que los basados en polioles convencionales (o alquilenoxi).

El olor de las espumas que contienen polioles basados en aceite natural puede ser también un problema, ya que un olor se percibe un olor a "Patatas Fritas" o a "frito" (aceite de cocción caliente). Se piensa que este olor es resultado de la presencia de materiales tales como, aunque no limitados a, hexanal, nonanal, ácidos carboxílicos y otros aldehídos, y/o cetonas y ácidos carboxílicos y otros derivados, en o que se originan en el proceso de producción del poliol original basado en aceite natural y preferentemente debería evitarse, minimizarse o eliminarse. El efecto del olor de éstos y otros materiales odoríferos disminuye o se elimina durante la etapa en la que el poliol basado en aceite natural se transforma en el poliol modificado con isocianato en un "pre-tratamiento" de acuerdo a la presente invención.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la fabricación de una espuma de poliuretano (PU) de acuerdo con la reivindicación 1.

También se proporciona un método para la obtención de un poliol polimérico modificado para su uso en la fabricación de una espuma de PU según la reivindicación 16.

Tal como se utiliza aquí, por catalizador de gelificación de PU se entiende una sustancia útil para catalizar la reacción de adición que ocurre entre los grupos hidroxilo e isocianato en la formación de los enlaces uretano durante la producción del PU, en particular la espuma de PU, especialmente la espuma de PU flexible. Tales catalizadores son bien conocidos en la técnica y muchos ellos están ampliamente disponibles para el uso en la producción de PU. Catalizadores adecuados pueden ser sales metálicas, sustancias organometálicas o incluso compuestos orgánicos tal como se discute también aquí.

Se propone que la invención hace que las características de reacción y la dinámica de los NOP (y otros polioles basados en lípidos) sean más similares a las características del poliol derivado de productos petroquímicos presentes en la mezcla de reacción de la espuma. La naturaleza hidrofóbica característica de todos los NOP disminuye y la reactividad de los NOP se convierte en más similar a aquella del poliol petroquímico presente. Se cree que el resultado es que el NOP y el poliol estándar están entonces distribuidos más uniformemente a lo largo de la cadena macropolimérica formada por la reacción final de uretano de formación de material, en vez de un NOP que reacciona relativamente tarde debido al impedimento estérico y a la naturaleza hidrofóbica en comparación al poliol estándar, evitando así efectos de plastificación adversos, efectos de estabilidad y efectos sobre las propiedades físicas, especialmente afectando a las características de dureza, elongación por tracción hasta rotura y endurecimiento por compresión. Se propone que los efectos adversos de las propiedades físicas suceden cuando el macropolímero constituido principalmente por la reacción relativamente temprana del poliol basado en aceite es luego básicamente recubierto sobre su superficie externa por hebras macropoliméricas formadas por la reacción del poliuretano con el NOP, debido al retraso por el NOP que reacciona tardíamente, en la cadena macropolimérica. Se piensa que esto afecta especialmente a los NOP que tienen una funcionalidad hidroxilo relativamente baja; por ejemplo el poliol basado en aceite de palma proveniente de Mesocarp que es parte de esta invención tiene una funcionalidad declarada de 1,5, que es muy diferente de la funcionalidad 3 que, por ejemplo, es común para la mayoría de los polioles basados en aceite crudo con los cuales puede mezclarse el NOP durante la fabricación de una espuma en placa convencional. Una posible explicación para el mecanismo de la presente invención es que la pre-reacción del NOP (u otro poliol basado en lípido) con los isocianatos efectivamente incrementa la reactividad del producto mediante un acoplamiento de las moléculas poliméricas y la creación de especies que tienen grupos OH más fácilmente disponibles para la reacción. La adición de catalizadores de gelificación de PU (preferentemente sales de ácido metálico o catalizadores organometálicos) específicamente impulsará la reacción hacia la elaboración de los grupos más estéricamente impedidos, en particular de los oligómeros de menor peso molecular presentes que reaccionan con preferencia. Esto podría incrementar adicionalmente la reactividad general promedio del material. El experto en la técnica habría sido previamente disuadido de realizar este paso en el pasado, ya que esto, en teoría, reduciría la reactividad (con ello la capacidad de procesamiento y las propiedades físicas resultantes) del material. El uso de sales de ricinoleato, en particular, puede también crear complejos especiales que pueden atrapar compuestos de menor peso molecular o reaccionar con ellos. Los catalizadores adecuados incluyen sales metálicas (por ejemplo sales de calcio o sodio) de un ácido orgánico que no tiene enlaces metal-carbono, tales como los catalizadores de fórmula $M(O.CO.R.CH_3)_2$ donde M es un metal (preferentemente estaño o zinc) y R es una cadena de carbono, tal como un ácido graso monohidroxilado, por ejemplo ricinoleato. Preferentemente, se emplean catalizadores que tienen una cadena de carbono larga, por ejemplo de al menos 6 átomos de carbono, más preferentemente de 6-20 átomos de carbono. Con especial preferencia existen en la cadena al menos 12 átomos de carbono, por ejemplo 12-20 átomos de carbono. Catalizadores adecuados alternativos incluyen dilaurato estannoso, dipalmitato estannoso, diestearato estannoso, dioleato estannoso, dineodecanoato de zinc y trineodecanoato de bismuto.

Los NOP contienen típicamente una distribución amplia, grande, de oligómeros de diferente peso molecular que reaccionan a diferentes velocidades según progresa la reacción principal de polimerización del

poliuretano. Por tanto, la distribución de la curva en campana de peso molecular para los NOP es mucho más plana y más baja que la que podría ser tolerada normalmente en un componente polioliol en comparación con la curva de campana alta, estrecha, que tiene un polioliol basado en aceite que ha sido perfeccionado y manipulado por ingeniería con el tiempo (ver Polyurethane Handbook Oertel, publicado por Hanser 1994, 2ª Edición, Página 57 y referencias citadas 29 y 30). El documento WO 2006/116456, Abraham y col., explica que la inclusión de bajo nivel de NOP puede ser exitosa si el 35% de los oligómeros son tetrámeros o mayores, el 5 al 10% son trímeros y los dímeros están limitados al 8 al 12%. No obstante, esto conduce todavía a diferentes oligómeros de NOP de diferente peso molecular que reaccionan en diferentes etapas y tiempos. Esto conlleva un procesamiento difícil y una profusión de los polímeros de cadena corta producidos, que otorgarán propiedades físicas inferiores al recubrimiento terminado, al adhesivo o a la espuma, cuyas propiedades son características de las formulaciones que contienen incluso niveles moderados de materiales NOP.

Preferentemente, la invención hace reaccionar los triglicéridos de cadena corta del NOP, especialmente los oligómeros monómeros y diméricos, en polímeros de mayor peso molecular. Éstos, los oligómeros más indeseables, reaccionarán preferentemente debido a que son naturalmente más reactivos con el isocianato y, así son los más preferentemente "limpiados". Las reacciones adicionales de extensión de cadena tendrán lugar entre otras clases de oligómeros, que conducen a especies trí y tetra, etc., que sufren también reacciones con los oligómeros de menor peso molecular o las especies de más alto peso molecular. La reacción hará más empinada y más estrecha la distribución de la curva en campana de las especies oligoméricas del NOP. Así, esta formación de macromoléculas antes del paso de fabricación para producir la espuma dará una mayor dureza al producto, mejores propiedades de procesamiento y mejores propiedades físicas en comparación a la inclusión sin la "pre-reacción" o el "pre tratamiento" del NOP como se describe en la presente invención. Si la totalidad del elemento polioliol (NOP y polioliol derivado de productos petroquímicos) es sometido a la invención, entonces el efecto de plastificación del NOP durante la producción del producto además se minimiza y se mejoran al máximo grado la miscibilidad del elemento NOP, el tamaño de la macromolécula y la optimización de las propiedades físicas del material producido. Como resultado, el contenido de polioliol basado en lípido del poliuretano de acuerdo con la presente invención puede ser hasta del 100% (con relación al contenido de polioliol total en peso) y, en intervalos particularmente preferentes, puede ser mayor de 35%, 40%, 50%, 75%, 80% ó 90% ó más en peso, como se discute posteriormente aquí.

La espuma puede ser una espuma flexible o alternativamente una espuma semi-flexible, semi-rígida, microcelular o rígida. Las espumas pueden elaborarse con o sin agua. Éstas pueden ser convertidas en espuma mecánicamente o no mecánicamente. Además, las espumas pueden utilizar agentes auxiliares de soplado no reactivos como es conocido en la técnica.

En una realización preferente, el polioliol modificado con isocianato se obtiene por la reacción de un polioliol basado en lípido y al menos un polioliol adicional con al menos un isocianato multifuncional. El o los polímeros adicionales pueden ser cualquier polioliol aquí descrito.

Preferentemente, el polioliol basado en lípido es un triglicérido insaturado mono funcional o con mayor funcionalidad de un ácido graso que ha sufrido hidroxilación, tal como un polioliol basado en aceite natural. Alternativamente, no obstante, éste puede ser un aceite/grasa procedente de un animal o de pescado. Con especial preferencia, el polioliol basado en lípido comprende un polioliol basado en soja, un polioliol basado en aceite de ricino, un polioliol basado en palma, un polioliol basado en semilla de colza o mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de polioles adecuados incluyen Lupranol Balance 50, un polioliol basado en aceite de ricino vendido por BASF AG con un contenido en aceite natural de aproximadamente el 31%; polioles basados en aceite de soja Soyol 2101 y Soyol D09004, elaborados por United Soy Systems Company de Volga, South Dakota Estados Unidos; Enviropol 201, un polioliol basado en aceite de semilla de colza de IFS Chemical Group, de Roydon, Kings Lynn, Norfolk, Inglaterra; BiOH 5000, un polioliol basado en aceite de soja elaborado por Cargill Inc, Minnesota, Estados Unidos; y F6012, un polioliol basado en aceite de mesocarpio de palma elaborado por PolyGreen Chemicals (Malasia) Sdn. Bhd. Kuala Lumpur, Malasia.

Los polioles basados en lípido pueden comprender hasta un 100% del polioliol total presente en toda la composición, pero preferentemente la cantidad de polioliol basado en lípido es esencialmente diferente al 50% en peso del polioliol total presente en la composición total, por ejemplo menos del 45% o más del 55%, preferentemente menos del 40% ó más del 60%, con especial preferencia más del 70% o más del 80% o más del 90%.

Las espumas producidas de acuerdo con la presente invención tienen propiedades físicas y endurecimientos por compresión muy buenos, en particular cuando las espumas también contienen retardantes de la llama no reactivos u otros agentes emolientes conocidos en la técnica, como Mesamol o Mersolat H-40, ambos de Bayer Ag, Alemania.

En detalle, las espumas producidas de acuerdo con la invención pueden procesarse sin mostrar inestabilidad, divisiones internas o incluso colapso con proporciones más altas de polioles basados en aceite natural u otros polioles basados en lípidos que lo que podría ser el caso sin utilizar las técnicas de esta invención. Por ello, se consigue un incremento de la compatibilidad entre estos polioles basados en aceite natural/basados en lípidos y los polioles basados en productos petroquímicos (aceite crudo) que vienen de rutas de materias primas totalmente diferentes. Debido a que la compatibilidad del sistema es mejorada, la degradación de las propiedades mecánicas de la espuma resultante, por ejemplo, sin limitarse a, dureza, rotura por tracción y elongación hasta rotura, flamabilidad y endurecimiento por compresión, normalmente observadas cuando se incluyen polioles basados en aceite natural/lípidos en las formulaciones de espuma disminuye o desaparece.

Se sabía que los problemas de compatibilidad de la técnica anterior entre los polioles basados en aceite natural/basados en lípido y los polioles basados en productos petroquímicos en la formulación de espuma daban como resultado fallos internos, que iban desde el encogimiento de la espuma hasta roturas internas y hasta el colapso de la espuma, lo cual podría hacer que la espuma o el material de uretano no fuera sellable y podría también provocar quemaduras superficiales y provocar la auto-ignición de la espuma después de la producción, si la inestabilidad de la espuma fuera severa. El incremento de la compatibilidad de los polioles basados en aceite natural significa que pueden incorporarse porcentajes de polioles basados en aceite natural más altos en la producción de las espumas de HR que previamente han tenido una baja tolerancia en los aceites naturales y en los productos basados en aceite natural. Su incorporación en la técnica anterior a niveles incluso bajos (por decir entre 5 a 10 php en peso) típicamente provocaban inestabilidad y colapso de la espuma en la tecnología HR. Las espumas HR son inherentemente menos estables que las espumas convencionales y, por esta razón, éstas pueden tolerar niveles más bajos de adición de NOP que los denominados tipos de espuma convencionales.

Los polioles basados en lípidos útiles en las espumas de poliuretano de la presente invención pueden prepararse mediante la apertura de anillo de un aceite natural epoxidizado. En muchas realizaciones, la apertura del anillo se consigue utilizando una mezcla de reacción que comprende: (1) un aceite natural epoxidizado, (2) un catalizador de ácido de apertura de anillo y (3) un abridor de anillo. En la elaboración de las espumas de poliuretano de la invención también son útiles los polioles basados en aceite vegetal modificado reportados en el documento WO 2006/012344A1 (Petrovic y col.) y en el documento WO 2006/116456 A1 (Abraham y col.). Puede formarse una amplia gama de diferentes polioles basados en lípido con diferentes características de índice hidroxilo, reactividad y funcionalidad variando las condiciones de reacción del proceso de fabricación o cambiando la ruta tecnológica utilizada. Se requieren polioles basados en lípidos de diferentes características en los diferentes ambientes de uretano en los cuales se emplean los polioles. Por ejemplo, y sin restricción, un poliol basado en lípido de funcionalidad relativamente alta, de aproximadamente 4, pero mejor aún de 5 ó 6, y con un índice hidroxilo de 200 mg de KOH/gramo hasta 250 o incluso 500, puede ser adecuado para espumas rígidas o espumas semi-rígidas, mientras que un índice hidroxilo cercano a 56 y una funcionalidad alrededor de 1,5 a 2, pero mejor aún en el intervalo de 2,0 a 2,5 y de 2,5 a 3,5 ó más ó de 3,5 a 7 o más, puede ser apropiado para producir una espuma flexible o semi-flexible (ver Low Cost Polyols from Natural Oils por B G Colvin de Envirofoam Chemicals Limited, parte del IFS Chemical Group, Roydon, Kings Lynn, Inglaterra, y presentado en Utech Asia 1995 como Artículo, ver páginas 1 a la 9).

Ejemplos de aceites naturales incluyen aceites basados en plantas (por ejemplo aceites vegetales), aunque también pueden emplearse grasas animales (como sebo y manteca) y aceites de pescado. Ejemplos de aceites basados en plantas incluyen aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de ajonjolí, aceite de semilla de algodón, aceites basados en palma, aceite de colza, aceite de Tung, aceite de cacahuete, juncia y combinaciones de los mismos. Los aceites basados en plantas pueden ser naturales o aceites vegetales genéticamente modificados, por ejemplo aceite de cártamo alto oleico, aceite de soja alto oleico, aceite de cacahuete alto oleico, aceite de girasol alto oleico y aceite de semilla de colza alto erúcido (aceite de crambe).

Los aceites naturales útiles comprenden triglicéridos de ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados y pueden tener longitudes de cadena en el intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Los ácidos grasos insaturados incluyen ácidos grasos monoinsaturados e insaturados. Los ácidos grasos saturados comunes incluyen ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico, ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico) y ácido lignocérico (ácido tetracosanoico). Los ácidos grasos monoinsaturados comunes incluyen ácido palmitoleico (un ácido insaturado de 16 átomos de carbono) y ácido oleico (un ácido insaturado de 18 átomos de carbono). Los ácidos grasos poliinsaturados comunes incluyen ácido linolénico (un ácido diinsaturado de 18 átomos de carbono), ácido linolénico (un ácido triinsaturado de 18 átomos de carbono) y ácido araquidónico (un ácido tetrainsaturado de 20 átomos de carbono). Los aceites de triglicéridos están constituidos por ésteres de ácidos grasos dispuestos

aleatoriamente sobre los tres sitios de la molécula de glicerina trifuncional. Diferentes aceites vegetales tendrán diferentes proporciones de estos ácidos grasos. La proporción de ácido graso para un aceite vegetal dado variará también dependiendo de factores tales como, por ejemplo, dónde se desarrolla la cosecha, su madurez, el clima durante la estación de crecimiento, etc. Debido a esto, es difícil proporcionar una
 5 composición específica o única para cualquier aceite vegetal dado; la composición es típicamente descrita como un promedio estadístico. Por ejemplo, el aceite de soja contiene una mezcla de ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico en una proporción aproximada 15:24:50:11. Esto se traduce en un peso molecular promedio de aproximadamente 800-860 gramos/mol, un número promedio de dobles enlaces de aproximadamente 4,4 a aproximadamente 4,7 por triglicérido y un valor de yodo de aproximadamente 120
 10 a aproximadamente 140.

A modo de ejemplo, el aceite natural utilizado para elaborar el polioliol basado en lípido puede ser un aceite basado en palma. Como se utiliza aquí "aceite basado en palma" se refiere a un aceite o fracción de aceite obtenida a partir del mesocarpo y/o de la semilla de la fruta del árbol de la palma aceitero. Los aceites basados en palma incluyen aceite de palma, oleína de palma, estearina de palma, aceite de semilla de palma, oleína de semilla de palma, estearina de semilla de palma y mezclas de los mismos. Los aceites basados en palma pueden ser crudos, refinados, desgomados, blanqueados, desodorizados, fraccionados o cristalizados. En muchas realizaciones, los aceites basados en palma son refinados, blanqueados y desodorizados (esto es un aceite "RBD").
 15

Los polioles modificados con isocianato de acuerdo con la invención pueden ser materiales estables al almacenamiento obtenidos por reacción del isocianato y el polioliol completa o esencialmente en ausencia de agua. El polioliol modificado con isocianato es preparado previamente y convertido en espuma por exposición a la reacción del isocianato y un agente formador de espuma, que preferentemente es agua que produce dióxido de carbono, en una etapa subsiguiente, y esta etapa puede llevarse a cabo poco después de la producción del polioliol modificado con isocianato, en el mismo o en un aparato diferente, o, en el caso del polioliol modificado con isocianato, estable al almacenamiento, que es elaborado o suministrado totalmente de
 20 manera separada, en un momento posterior, utilizando diferentes aparatos, como se requiera.
 25

Tal como se utiliza aquí, el término "polioliol modificado con isocianato" incluye el polioliol modificado con uretano (o prepolímero), esto es el material polimérico producido por la reacción del polioliol con isocianato que tiene enlaces uretano para el uso en la producción del producto final del material de poliuretano. También, tal como se utiliza aquí, la referencia al polioliol modificado con isocianato no convertido en espuma se refiere al polioliol modificado con isocianato producido esencialmente sin formación de espuma. En la práctica, la formación de espuma puede ocurrir a un grado trivial o insignificante debido a la presencia inevitable de trazas de agua, por ejemplo contenidas en la materia prima del polioliol, que puede reaccionar con el isocianato. Sin embargo, se prefiere que no sea agregada a propósito o intencionalmente el agua en la producción del polioliol modificado con isocianato, y se eligen las condiciones de reacción y los ingredientes para inhibir o reducir al mínimo la producción de dióxido de carbono por la reacción isocianato/agua, especialmente si el material va a ser utilizado para elaborar espumas microcelulares.
 30
 35

Se debe entender también que el proceso de la invención puede implicar el uso de un polioliol modificado con isocianato simple, por ejemplo el material polimérico obtenido por reacción de un polioliol simple con un isocianato multifuncional simple, o éste puede implicar el uso de múltiples polioles modificados con isocianato, elaborados por la reacción de cualquier número de polioles con cualquier número de isocianatos multifuncionales para dar uno o más polioles modificados con isocianato, diferentes, múltiples, y opcionalmente uno o más polímeros diferentes.
 40

Por ejemplo, puede emplearse un polioliol basado en aceite natural para elaborar un polioliol modificado con isocianato simple para su uso en el método de la invención. Alternativamente, pueden emplearse un polioliol basado en aceite natural y un polioliol adicional para formar múltiples polioles modificados con isocianato y opcionalmente uno o más copolímeros. También pueden emplearse mezclas de diferentes polioles basados en aceite natural y también diferentes combinaciones de catalizadores metálicos. La selección de los diferentes catalizadores y de los diferentes niveles de uso pueden utilizarse para variar las propiedades del polioliol modificado con isocianato obtenido.
 45
 50

El polioliol modificado con isocianato puede formarse mezclando un polioliol basado en lípido, o una mezcla de uno o más polioles basados en lípido, y/o uno o más polioles adicionales, con isocianato o con una mezcla de isocianatos, y posiblemente en presencia de uno o más de otros ingredientes tales como uno o varios catalizadores. Esta mezcla puede realizarse en un proceso por lotes, por ejemplo, con agitación, o como un proceso continuo, alimentando a través de una cabeza mezcladora o similar. La mezcla puede realizarse a temperatura ambiente y puede mantenerse cualquier periodo adecuado de tiempo, por ejemplo 24 horas, aunque pueden aplicarse otras temperaturas e intervalos de tiempo mucho más cortos, de unos pocos
 55

minutos o segundos o una hora, dependiendo de la naturaleza de los reactivos y cualesquiera otros ingredientes, incluyendo el tipo y el nivel de catalizador utilizado.

5 El poliol adicional puede ser cualquier tipo de poliol. Por ejemplo, puede ser un poliol basado en un producto petroquímico o en aceite crudo, pudiendo ser de cualquier tipo adecuado, o un poliol basado en lípido tal como un NOP. Típicamente, en la producción de espuma de PU se emplean poliéter y poliéster polioles y, de acuerdo con la presente invención, se prefiere que el poliol adicional comprenda o sea completamente o al menos predominantemente un poliéter poliol. Cuando se utiliza un poliéster poliol, éste puede ser cualquier tipo de material que pueda seleccionarse para dar un producto satisfactorio y buenas características de procesamiento, de modo que éste puede ser completa o predominantemente derivado de óxido de propileno (PO), aunque puede ser también utilizado óxido de etileno (EO) adicionalmente al PO, para darle al poliol un casquete extremo de óxido de etileno, o una mezcla de etileno o una mezcla de etileno y óxido de propileno (un denominado heteropoliol) puede ser agregado a la arquitectura del poliol para afectar a su reactividad y a las propiedades del material de uretano producido. Son también conocidas secuencias en bloque y aleatorias de los diferentes óxidos de alquileo para su polimerización sobre el lado de las cadenas poliméricas de los polioles basados en aceite natural. Sin embargo, también es posible utilizar mezclas de poliéter y poliéster polioles. Los polioles adecuados pueden tener una funcionalidad OH de 2 a 6, particularmente de 2 a 4, y pueden tener un peso molecular (PM) en el intervalo de 400-10.000, por ejemplo. Los trioles son particularmente preferentes, aunque pueden emplearse polioles de más alta o más baja funcionalidad, dependiendo de las propiedades deseadas del producto final, por ejemplo espumas rígidas que normalmente requieren polioles de pesos moleculares relativamente bajos pero funcionalidades más altas.

También pueden utilizarse ciertos polioles adicionales que contienen catalizadores integrales (ver Waddington y col., US 6.762.274/Dow Chemical Company, por ejemplo).

25 Los ejemplos de poliéster polioles que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención se describen, por ejemplo, en las páginas 44-54 y 75-78 del *Plastics Manual*, Volumen 7, *Polyurethanes*, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por Carl Hanser, e incluyen polioles que contienen dispersiones poliméricas (como son bien conocidas en la técnica), por ejemplo los denominados polioles poliméricos o los polioles modificados con polímero (como se describe en el *Polyurethane Handbook - Oertel*, Segunda Edición, Febrero 1993, Publicado por Hanser/Gardner Publications Inc, páginas 23, 56, 85, 198, 219 y 221).

30 Por supuesto debe observarse que los polioles poliméricos como se describe anteriormente son derivados de aceite crudo vía un proceso petroquímico y no están basados en aceites naturales. Será posible ahora, mediante esta invención, elaborar polioles poliméricos que contengan polioles basados en aceite natural mediante la elaboración de las dispersiones poliméricas en polioles modificados con isocianato, que actúan como el poliol portador, y elaborados vía esta novedosa técnica.

35 Un poliol basado en aceite crudo adicional preferente es un triol aducto de óxido de propileno de glicerina y con un peso molecular inferior a 3.000. Ejemplos comerciales son Voranol® 3008 (Dow Chemical Company) o DESMOPHEN® 20WB56 (Bayer) y Lupranol 4070 de BASF AG. También pueden emplearse otros polioles que contienen cantidades de óxido de etileno, por ejemplo el heteropoliol Pluracol 1388, de BASF Corporation, Estados Unidos, que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.000 y un índice hidroxilo de 56. Este poliol ha sido ahora fabricado utilizando Catalizadores Metálicos Dobles y está disponible bajo el nombre comercial de Pluracol 4156, de BASF Corporation, Estados Unidos. Su uso es intercambiable en la invención.

45 Los polioles poliméricos (también conocidos como polioles modificados con polímero) se obtienen por formación de un sólido o a partir de la dispersión de fase líquida en una base o "poliol portador" de manera que prácticamente no existe reacción química entre la base, el portador, el poliol y el polímero líquido disperso o el sólido. La fase polimérica líquida o sólida dispersa normalmente se forma dentro del poliol portador y no meramente dispersa físicamente dentro del poliol portador. Como poliol diluyente o portador pueden emplearse trioles poliéter poliol de peso molecular relativamente alto, con pesos moleculares entre 4.000 a 7.000, con casquetes extremos grandes de 14 a 30% o más de óxido de etileno, con uno o más polioles basados en aceite natural de acuerdo con la invención, para elaborar los polioles modificados con polímero descritos en la invención. Así, otro aspecto de la tecnología es formar un material de poliol polimérico tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4374209 mediante el poliol basado en aceite natural modificado con isocianato, o combinaciones de polioles basados en aceite natural y polioles petroquímicos como se describe en la presente invención, y utilizando este poliol modificado con isocianato como poliol portador para la fabricación de un poliol polimérico. Éste puede también ser útil para elaborar un poliol modificado con isocianato utilizando un poliol polimérico tal como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 4374209 y un poliol basado en aceite natural o una mezcla de poliol basado en aceite natural/poliol petroquímico como componente de poliol portador de la Patente de Estados Unidos No.

4374209 para producir un polioliol modificado con isocianato para la presente invención. Este material puede ser útil en la elaboración de espumas de HR (Alta Resistencia) y que Soportan una Carga Alta. Los polioles portadores preparados de la manera anterior pueden ser útiles en la fabricación de PHD de Bayer AG, PIPA de Shell Chemicals y "polioles copoliméricos" de Bayer Materials Science AG, que son típicamente elaborados incorporando poliurea, trietanolamina con aductos y acrilonitrilo y/o especies de estireno como es conocido en la técnica. Las proporciones relativas de polioliol e isocianato que reaccionan para formar el polioliol modificado con isocianato y el PM (peso molecular) del polioliol pueden seleccionarse como se requiera. La proporción de isocianato puede ser el 0,01-99% del teóricamente requerido para la reacción con todos los grupos OH disponibles, preferentemente del 0,01 al 70% ó 60% ó 50%, preferentemente del 0,01 al 33%, más preferentemente del 0,01 al 30%, más preferentemente del 0,1 al 30%, más preferentemente del 3% al 25% ó 30%. Los NOP de baja funcionalidad tales como el aceite de palma son particularmente adecuados para altos porcentajes de reacción. La viscosidad aumenta con la proporción de isocianato y el límite superior dependerá de los requerimientos de manejo. La proporción de grupos OH disponibles necesaria para reaccionar de acuerdo con la invención puede depender de las diferencias relativas entre las funcionalidades de los NOP y los polioles basado en aceite crudo presentes; con más grupos OH que necesitan reaccionar, el espacio vacío entre los dos grupos funcionales se amplía. Los polioles de aceite de palma, con funcionalidades de alrededor de 1,5, pueden beneficiarse de la reacción estequiométrica más alta con el isocianato en comparación por ejemplo con los polioles basados en aceite de soja, con funcionalidades OH de entre 2 y 3, que se hacen reaccionar con el isocianato de acuerdo con la invención en una mezcla que contiene un polioliol basado en aceite crudo con una funcionalidad de aproximadamente 3.

En la práctica, el índice hidroxilo del polioliol modificado con isocianato puede determinarse a partir de la relación

$$\text{OH}(\text{polioliol modificado con isocianato}) = \text{OH}(\text{polioliol}) - \frac{\text{php}(\text{NCO}) \times 561}{\text{EW}(\text{NCO})}$$

OH(Polioliol) es el índice hidroxilo del diluyente o del copolioliol en la mezcla de NOP que puede ser típicamente de 56.

php(NCO) es la proporción de NCO en partes en peso por cien partes de polioliol y EW(NCO) es el peso equivalente de isocianato que es 87 para TDI (por ejemplo, peso molecular dividido entre la funcionalidad teórica).

El uso de los catalizadores de gelificación de PU hace posible la producción de polioles modificados con isocianato de viscosidad mucho más baja que en el caso de sí, por ejemplo, se utilizara calor y/o presión total o parcialmente para impulsar la reacción de isocianato y OH. Así, uno de los resultados y objetivos de la invención es reducir al mínimo el incremento de viscosidad del componente polioliol modificado con isocianato formado y, por tanto, reducir al mínimo la viscosidad de la formulación formadora de espuma en general. Esto es debido a que los materiales de polioliol con menor viscosidad, digamos de 8.000, pero mejor aún por debajo de 3.000 mPa·s, tienden a tener características de procesamiento más fáciles en la producción continua de espuma, aunque pueden emplearse viscosidades más altas, por ejemplo de hasta 20.000 mPa·s. Todas las medidas de viscosidad (en mPa·s) se obtienen utilizando un Viscosímetro Brookfield. A no ser que se establezca de otra manera, la viscosidad se mide a 25 grados C. La proporción de isocianato utilizada en la fabricación del polioliol modificado con isocianato que contiene un polioliol basado en lípido, o el polioliol modificado con isocianato utilizado como diluyente antes del paso de fabricación de espuma, tendrá un efecto sobre las propiedades físicas de la espuma o del producto producido al final, por ejemplo la dureza, la densidad, las propiedades físicas mecánicas y los endurecimientos por compresión de la espuma. Proporciones más altas de isocianato en el polioliol modificado con isocianato también darán una espuma con, por ejemplo, una dureza más alta (propiedades de soporte de carga). El tipo de isocianato elegido tendrá también un efecto sobre el olor residual del polioliol modificado con isocianato y, por tanto, sobre el olor de la espuma así producida. El nivel y el tipo del catalizador utilizado también afectarán a la viscosidad del sistema y a la reactividad y a las características del material terminado, incluyendo el olor. Los isocianatos pueden emplearse para reducir el olor de un polioliol modificado con isocianato y/o la espuma, especialmente si es elaborada a partir de polioles basados en aceite natural. Los polioles modificados con isocianato basados en TDI, relativamente más reactivo, en general muestran características de menor olor en comparación con los polioles modificados con isocianato basados en MDI. Así, es preferible utilizar TDI como isocianato multifuncional, particularmente con el fin de reducir el olor de los polioles modificados con isocianato y/o de las espumas elaboradas con o sin polioles basados en aceite natural que estén presentes. Preferentemente el TDI se utiliza en cantidades de entre el 0,01% (ó 0,1%) al 99%, preferentemente 10/20/30/33/40/50% a 99% de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con todos los grupos hidroxilo del polioliol basado en lípido y/o del polioliol basado en aceite crudo (NOP o de otro modo) presentes, preferentemente del 1% al 99% o más de 0,1 php (partes por cien partes de polioliol, en peso). Preferentemente, también se emplea un catalizador, ya que se cree que el catalizador mejora adicionalmente los efectos de reducción del olor. Son preferentes aquellos catalizadores que son una sal metálica de un ácido orgánico que no tiene enlaces metal-carbono, tal como un catalizador

de fórmula $M(O-CO-R-CH_3)_2$, donde M es un metal (preferentemente estaño o zinc) y R es una cadena de carbonos, tal como ricinoleato. Preferentemente se emplean catalizadores que tienen una cadena de carbono larga, por ejemplo de al menos 6 átomos de carbono, más preferentemente 6-20 átomos de carbono. Con especial preferencia, al menos 12 átomos de carbono están presentes en la cadena, por ejemplo 12-20 átomos de carbono. Los grupos laterales, tales como hidroxilo, dobles enlaces o carbonilos son preferidos para facilitar la unión covalente, mediante la formación de complejos o por puentes de hidrógeno de los compuestos odoríferos. Como ejemplo, el catalizador puede ser una sal metálica de un ácido graso monohidroxílico, tal como una sal metálica ricinoleato. Ejemplos preferentes son dirricinoleato de estaño y zinc y también sus sales de calcio y sodio. Catalizadores adecuados alternativos incluyen dilaurato estannoso, dipalmitato estannoso, diestearato estannoso, dioleato estannoso, dineodecanoato de zinc y trineodecanoato de bismuto. Los catalizadores anteriormente mencionados son preferidos por sus efectos reductores del olor. Aunque sin remitirse a teoría alguna, se cree que el catalizador puede ser parte de una estructura que forma complejos o que embebe los compuestos odoríferos. Se debe notar que el catalizador utilizado para lograr la reducción del olor puede ser el mismo que o diferente a cualquier catalizador utilizado en la formación de un polioliol modificado con isocianato. El nivel del catalizador puede también ser el mismo o más alto que aquel necesario para elaborar el polioliol modificado con isocianato, incluso al nivel requerido para elaborar la posible espuma. Si se utiliza el mismo catalizador para la reducción del olor y la formación subsecuente del polioliol modificado con isocianato o para la reducción del olor, la formación del polioliol modificado con isocianato, subsecuente, y la formación de espuma subsecuente, entonces el nivel del catalizador puede ser agregado en la etapa de reducción de olor al nivel requerido en la reacción final de formación de espuma, en cuyo caso no será necesario agregar catalizador adicional durante la formación del polioliol modificado con isocianato y la formación de espuma, o en la etapa de producción final. Normalmente, la cantidad de catalizador agregado para la reducción del olor únicamente será la mínima para alcanzar el efecto. Mediante la minimización del nivel de catalizador en esta etapa o en cualquier otra etapa de reacción de polioliol modificado con isocianato antes de que el producto de uretano sea finalmente elaborado, se otorga la cantidad máxima de flexibilidad de la formulación y libertad a las etapas subsiguientes, haciendo así posible que sean elegidos y utilizados diferentes catalizadores a diversos niveles, por ejemplo durante la formación del polioliol modificado con isocianato subsecuente y la formación de espuma u otro paso de producción. Niveles excesivos de catalizador en cualquier etapa pueden afectar, por ejemplo, a la capacidad de procesamiento de la posible espuma, quizá por ejemplo dando una reactividad demasiado rápida o demasiado lenta, o demasiadas o pocas celdas abiertas. También el uso de diferentes catalizadores durante las diferentes etapas, la reducción del olor o la formación del polioliol modificado con isocianato pueden contribuir a dar perfiles indeseables de reactividad de la espuma o propiedades de la espuma indeseables, como se menciona aquí, o pueden existir reactividades o interacciones físicas entre los catalizadores que también provocarán los problemas anteriores durante la fabricación de la espuma, el recubrimiento o el adhesivo o las propiedades físicas finales de la espuma o del material de uretano producido.

A manera de aclaración, puede incluirse un catalizador o catalizadores de gelificación de PU para realizar una o más de las siguientes funciones: desodorización, catálisis de la reacción del polioliol modificado con isocianato, catálisis de la reacción de los formadores de espuma (como se discute más adelante aquí). Pueden emplearse los mismos o diferentes catalizadores de gelificación de PU para estas funciones.

Si la única intención de elaborar el polioliol modificado con isocianato basado en lípido es para reducir su olor, entonces pueden emplearse cantidades muy bajas de un isocianato adecuadamente reactivo, preferentemente en presencia de un catalizador, por ejemplo entre 0,01% (ó 0,1%) y 1% del requerimiento estequiométrico, aunque también pueden utilizarse cantidades de hasta 5/10/12/25/35%. No es necesario utilizar siempre un material de isocianato refinado si el único objetivo es eliminar el olor de los polioles de NOP. Una corriente de isocianato crudo pero que es suficientemente reactiva con el componente que contiene olor será suficiente para eliminar o reducir los componentes que provocan olor. El olor puede ser eliminado en un paso de formación del polioliol modificado con isocianato y la formación de polioliol modificado con isocianato requerido para la formación de espuma puede tener lugar utilizando un isocianato alternativo en una etapa posterior.

El olor de la espuma es muy importante, especialmente cuando la espuma se utiliza en automóviles, donde la parte de espuma está en un ambiente cerrado al aire, confinado y sujeto a calentamiento, por ejemplo por la radiación solar. Es también importante cuando la espuma acabada se utiliza para rellenos de camas, almohadas y colchones, donde la cara de una persona entra en contacto prolongado con el material. Por tanto, cada intento es realizado para reducir el olor proveniente de las espumas y los productos de uretano en general por estas razones. La eliminación o la reducción del olor de los materiales de espuma que contienen polioliol basados en aceite natural como se observa en esta invención es inesperada y novedosa y no está anticipada en la técnica anterior.

Es también posible eliminar o reducir el olor de los polioles mediante el uso de la invención como parte del

proceso de poliol basado en aceite crudo o Del proceso de producción de NOP. El proceso de fabricación de NOP puede implicar la aspersión de la corriente, quizá después de calentamiento, dentro de una cámara o recipiente que está bajo cierto grado de vacío. La intención es activar algunos de los componentes más ligeros para purificar adicionalmente el NOP de los disolventes en exceso, incluyendo los productos formados durante la reacción, o aquellos agregados a la reacción como parte del proceso de producción de NOP. Algunos de estos materiales eliminados serán materiales altamente volátiles que pueden contribuir al olor del NOP terminado. Así, puede inyectarse ácido ricinoleico y/o una de sus sales metálicas, preferentemente de zinc, de estaño, sodio o calcio, dentro de este mismo espacio a vacío o pueden agregarse como un componente disperso de la corriente de entrada del NOP líquido. Los aditivos reductores/ eliminadores de olores, particularmente el ácido ricinoleico o sus sales, pueden incorporarse en cualquier etapa y de cualquier manera adecuada en la producción del poliol modificado con isocianato (o por supuesto cualquier otro poliol) o de la espuma de PU elaborada con éste de acuerdo con la invención. Se ha encontrado que el ácido ricinoleico es un desodorante particularmente efectivo. Cuando el aditivo es también un catalizador de gelificación de PU, tal como una sal de ricinoleato, el aditivo puede ser utilizado como él (o el único) catalizador de gelificación de PU para el método de poliol modificado con isocianato o la formación de espuma o alternativamente éste puede emplearse únicamente como aditivo reductor/eliminador de olores.

También alternativamente puede introducirse un diisocianato, preferentemente TDI, en combinación con el ácido ricinoleato o su sal metálica para elaborar un poliol modificado con isocianato transportado el aire y eliminar o disminuir el olor del NOP existente. El TDI también puede ser un reactivo en el poliol modificado con isocianato o en el método de formación de espuma o, de manera alternativa, éste puede utilizarse únicamente como un aditivo reductor/eliminador de olores. Esta técnica de reducción de olores durante la fabricación efectiva del poliol se aplica también al proceso de producción de polioles basados en aceite crudo.

Como se mencionó, el efecto desodorizante de la invención puede encontrar aplicación en polioles diferentes a los polioles basados en lípido, y la combinación de ácido ricinoleico y/o las sales de ricinoleato con TDI puede ser particularmente efectiva para estos otros de tales polioles. El ácido ricinoleico puede ser particularmente efectivo para la desodorización. Cuando se utiliza (para los polioles basados en lípido u otros polioles), el ácido ricinoleico puede estar en el intervalo de 0,0001 php a 1,0 php, preferentemente de 0,001 php a 0,75 php, preferentemente de 0,1 php a 0,5 php en peso, aunque pueden ser también útiles cantidades por encima y por debajo de estos límites. El ácido ricinoleico puede incorporarse únicamente para la desodorización, no para la catálisis, con lo cual éste puede ir acompañado de uno o más catalizadores de gelificación de PU fuera del intervalo anterior para el ácido.

El nivel al cual son utilizados estos materiales para reducir el olor proveniente del proceso de producción de NOP dependerá del tipo y del grado al cual estén presentes los diversos materiales formadores de olores. Puede agregarse lo suficiente para tener un efecto suficiente, sin embargo, utilizando niveles de 1% de la corriente basada en aceite crudo total o la corriente de poliol de aceite natural, pueden emplearse hasta un nivel de 5 ppm. Sin embargo, pueden ser necesarios niveles de uso fuera de este intervalo. Algunos de los materiales formadores de olores tienen límites de detección olfativa demasiado bajos (umbrales de olor). Por ejemplo, algunos de los aldehídos que pueden estar presentes, por ejemplo nonanal, pueden ser detectados por aproximadamente 90% de los humanos a aproximadamente 2 ppb (partes por billón), de modo que únicamente será necesario un nivel muy bajo del o de los compuestos de ricinoleato a agregar o rociar en el ambiente de producción para eliminar el olor. Dentro de la corriente de producción también puede introducirse el TDI u otro diisocianato al mismo tiempo que el material de ricinoleato con el fin de reforzar la acción de la sal de ricinoleato en su desodorización y, con ello, también proporcionar un poliol modificado con isocianato basado en NOP, con sus beneficios inherentes aquí discutidos.

Ver el documento WO 2006/116456, Abraham y col., para una discusión sobre los niveles de diversos materiales odoríferos encontrados después de la producción de NOP.

La funcionalidad promedio del NOP y otros polioles presentes puede variar de menos de 1,5 a 2 y de 2 a 6, especialmente 2 a 4 o especialmente 4 a 7 o más, dependiendo del uso final a alcanzar. Los NOP tienen múltiples sitios de reacción hidroxilo y los oligómeros son capaces de llegar a "asociarse" o formar dímeros y trímeros, así un NOP dado puede por tanto emplearse en formulaciones rígidas y flexibles.

La viscosidad se determina esencialmente según la proporción de isocianato utilizado en relación a la cantidad teórica en peso de isocianato requerida para reaccionar con todos los grupos hidroxilo disponibles del poliol, y también por la viscosidad original y el tipo del poliol o mezcla de polioles utilizada para formar el poliol modificado con isocianato, así como el tipo y el nivel de catálisis utilizada para impulsar la reacción del grupo hidroxilo del isocianato. En general, como se mencionó, la proporción puede ser de 0,01 (pero especialmente de 0,1%) a 99%. El poliol modificado con isocianato de baja viscosidad puede corresponder a 0,01% (o 0,1%) a 30% o alternativamente 0,01% (o 0,1%) a 23% ó 25% ó 33% del isocianato requerido,

particularmente 0,01 (o 0,1%) hasta 12%, por ejemplo, 3% a 12%, mientras que el poliol modificado con isocianato de alta viscosidad puede corresponder a 30% a 99%, particularmente 30% a 50%.

5 Para la reacción de adición de isocianato del método de poliol modificado con isocianato, en particular para su inicio y/o promoción puede emplearse cualquier catalizador de gelificación de PU adecuado. Son preferentes los catalizadores de gelificación de PU fuertes. Catalizadores de gelificación adecuados incluyen compuestos de estaño, tales como dioctoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño o aminas terciarias tales como 1,4-diaza(2,2,2)biciclooctano, u otras sustancias de uso en la técnica, como octoato de zinc, etc. Cuando sea necesario, pueden emplearse dos o más catalizadores simultáneamente. Otros catalizadores útiles son los catalizadores basados en bismuto (por ejemplo de Shepherd Chemical Company, Ohio, Estados Unidos) o Kosmos EF y Kosmos 54 y materiales similares (de Evonik, Essen, Alemania) basados en ricinoleato y también materiales como se describe en PCT/EP2008/002282 y en la Patente de los Estados Unidos N° 6194475 B1 (Boinowitz y col.). Preferentemente, no se aplica o presión para iniciar la reacción y para promover la reacción, ya que esto es más seguro y más barato. También el uso de calor tenderá a promover las reacciones isocianato-hidroxiolo en todos los lípidos presentes y conducirá a un polímero indiscriminado altamente reticulado, de mucho mayor viscosidad que lo que podría ser el caso cuando se utiliza la gelificación de PU, particularmente catalizadores metálicos. El calor es un catalizador indiscriminado especialmente indeseable en la promoción de reacciones en un sistema tal como éste, con una amplia variedad de diferentes longitudes de cadena polimérica y actividades presentes. El uso del calor como catalizador también conduce al antioxidante agregado al NOP y los polioles de aceite crudo después de la fabricación para prevenir la quemadura superficial y la auto-ignición de la espuma PU acabada, que se consumen parcialmente. Así, el uso de calor para la catálisis requiere el reemplazo del antioxidante consumido, lo cual no es el caso en la realización preferente de esta invención, donde se utilizan catalizadores de gelificación de PU a temperaturas normales.

25 Cualquier catalizador de gelificación de PU añadido podría típicamente emplearse en pequeñas cantidades, por ejemplo del orden del 0,004% en peso para una sal de estaño tal como dilaurato de dibutil-estaño, octoato estannoso u homólogos superiores, aunque, como se mencionó, pueden utilizarse otros catalizadores.

Otros ingredientes y aditivos incluyen, en particular, agentes auxiliares tales como agentes extensores de cadena, agentes de reticulación y terminadores de cadena.

30 Con respecto al isocianato multifuncional, éste es preferentemente un diisocianato, en especial un diisocianato aromático, en particular TDI (diisocianato de tolueno). No obstante, pueden emplearse otros isocianatos multifuncionales, preferentemente con una funcionalidad de 2 a 5, solos o en cualquier combinación adecuada. Puede utilizarse el mismo isocianato en la producción del poliol modificado con isocianato y en la producción subsecuente de la espuma, o pueden emplearse isocianatos diferentes.

35 Así, el isocianato multifuncional puede ser uno o más de:
 TDI (todas las mezclas isoméricas de diisocianato de tolueno),
 MDI (isocianato de metilendifenilo),
 que pueden ser versiones puras o poliméricas (los denominados isocianatos aromáticos).

40 Más particularmente, el isocianato multifuncional es un poliisocianato que contiene dos o más grupos isocianato, empleándose típicamente di- y/o triisocianatos comerciales estándar. Ejemplos de aquellos adecuados son isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos, tales como las mezclas comerciales de los isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianato de tolueno (=tolilendiisocianato TDI), que son comercializados bajo los nombres comerciales Caradate® T80 (Shell) o Voranate® T80 y T65 (Dow Chemicals). Pueden también utilizarse 4,4'-diisocianatodifenilmetano (= 4,4'-metilendisocianato); MDI) y mezclas de TDI y MDI. Es también posible, no obstante, utilizar polioles modificados con isocianato basados en TDI o MDI y polioles. Los isocianatos modificados o mixtos (por ejemplo Desmodur® MT58 de Bayer) también pueden emplearse. Ejemplos de isocianatos alifáticos son diisocianatos de 1,6-hexametileno o triisocianatos tales como Desmodur® N100 o N3300 de Bayer.

50 El isocianato está preferentemente presente en una cantidad de hasta el 33% ó 50%, preferentemente hasta el 30% (o de otro modo como se discute anteriormente) del requerido para reaccionar con los hidroxilos de poliol y todos los otros hidroxilos presentes en la mezcla de poliol.

Pueden emplearse como terminadores de cadena compuestos monofuncionales reactivos con isocianato, tales como alcoholes monohídricos, aminas primarias y secundarias.

55 Otros agentes auxiliares adicionales conocidos en la técnica, tales como los retardadores del fuego no reactivos, emolientes o pigmentos, o rellenos pueden ser también agregados.

El polioli modificado con isocianato puede incorporar o, antes de la formación de espuma, puede ser mezclado con otras sustancias. Por ejemplo, puede añadirse el polioli sin reaccionar del mismo tipo o de un tipo diferente, por ejemplo, para diluir el polioli modificado con isocianato, para dar una menor viscosidad o para modificar la reactividad del sistema o las propiedades de la espuma resultante. El polioli modificado con isocianato puede convertirse en espuma de forma convencional utilizando dispositivos convencionales, por ejemplo aquellos descritos en las páginas 171-178 del Plastics Manual, Volumen 7, Polyurethanes, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por Carl Hanser Verlag, y utilizando formulaciones de espuma convencionales, tales como aquellas descritas, por ejemplo, en las páginas 187-193 de Plastics Manual, Volumen 7, Polyurethanes, Becker/Braun, 2ª edición, publicado por Carl Hanser Verlag.

10 Típicamente, para la producción de espuma, el polioli modificado con isocianato se mezcla con agua y/u otro agente de soplado volátil, con isocianato, uno o más catalizadores y uno o más de otros ingredientes, tales como un estabilizador de espuma.

La formación de espuma puede ser en base por lotes o continua y la mezcla puede ser gasificada con nitrógeno u otro gas inerte conocido en la técnica.

15 Con más detalle, los ingredientes de formación de espuma pueden comprender uno o más de:

a) Isocianatos, tales como isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos. Ejemplos son compuestos comerciales isómeros 2,4 y 2,6 de di-isocianato de tolueno (= tolilendiisocianato TDI). Los nombres comerciales son Caradate® T80 de Shell, Voranate® T80 y T65 de Dow Chemical. Es también posible utilizar 4,4'-diisocianatodifenilmetano (= 4,4'-metilénbis(fenilisocianato); MDI) y mezclas de MDI y TDI.

Además, pueden emplearse polioles modificados con isocianato terminados con isocianato y basados en TDI o MDI y polioles. Una posibilidad adicional podría ser los isocianatos modificados o mixtos (por ejemplo, Desmodur® MT58 de Bayer). Ejemplos de isocianatos alifáticos son diisocianatos o tri-isocianatos de 1,6-hexametileno, por ejemplo Desmodur® N100 o N3300 de Bayer.

25 El o los isocianatos pueden ser los mismos o diferentes a los paquetes de uno o varios isocianatos utilizados para elaborar el polioli modificado con isocianato

b) El agua, preferentemente de 0,5 a 10 partes en peso para cien partes de polioli o polioli modificado con isocianato o la mezcla de polioli/polioli modificado con isocianato, en peso. Aunque pueden emplearse niveles fuera de estos límites, por ejemplo más de 10 partes en peso en la fabricación de espumas rígidas fabricadas y dispensadas por medio de una pistola de aspersión

c) pentano líquido, también acetona y otros materiales conocidos en la técnica pueden también utilizarse como agentes de soplado adicionales

d) opcionalmente otros aditivos pueden también utilizarse, particularmente aquellos bien conocidos en la técnica de la formación de espuma de PU, como catalizadores, en particular de amina, tales como DMEA (dimetiletanolamina), DABCO® 33 LV (una amina terciaria de Air Products), y/o compuestos órgano-metálicos, como un catalizador de estaño, por ejemplo Kosmos 29 (laurato de dibutilestaño), Kosmos 19 (octoato estannoso) ambos de Evonik Goldschmidt de Essen Alemania, catalizadores basados en bismuto u otros catalizadores tales como octoato de zinc; estabilizadores de espuma conocidos en la técnica, por ejemplo tensioactivo de silicona tal como de la gama Tegostab® de Evonik Goldschmidt o la gama Silbyk® de BYK-Chemie; agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación, tales como dietanolamina, glicerina, sorbitol, que pueden incorporarse para eliminar las divisiones y ayudar al procesamiento como es conocido en la técnica, así como retardadores de la llama; cargas. El uso del mismo catalizador de gelificación en la etapa de formación del polioli modificado con isocianato y la etapa de formación de espuma incrementará adicionalmente la estabilidad, la seguridad del procesamiento, las propiedades físicas y las propiedades de inflamabilidad del producto de espuma final (por ejemplo, el uso de Kosmos EF para elaborar el o los polioles modificados con isocianato y también como catalizador de gelificación en la reacción de formación de espuma, en cuyo caso será obtenido un grado de reducción del olor de la espuma, si, por ejemplo, ha sido utilizado TDI como el isocianato para elaborar la espuma). Aquellos aditivos y otros conocidos en la técnica en relación a los procesos convencionales de formación de espuma pueden utilizarse en cualquier combinación.

e) Nitrógeno para la gasificación y el control de la estructura de las celdas (tamaño y distribución de

tamaño).

- f) Inyección de dióxido de carbono líquido y/u otros gases, también bien conocido para el control de la densidad y el tamaño de celda en la fabricación de la espuma.

5 Para la formación de espuma, también es posible, cuando sea necesario, trabajar bajo presión reducida o en exceso; las condiciones de procesamiento se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 5.194.453.

Si es necesario un gas en el proceso de producción, éste es preferentemente nitrógeno o aire o dióxido de carbono, que también puede emplearse.

10 Además del polirol modificado con isocianato, las mezclas del polirol modificado con isocianato ya sea con poliéter polirol y/o con poliéster polirol u otros polioles también pueden ser utilizados aquí.

Con el fin de ilustrar mejor la invención, ésta será explicada adicionalmente a continuación con referencia a los ejemplos.

Ejemplos

15 El Ejemplo Comparativo 1 es un polirol modificado con isocianato de la técnica anterior, elaborado de acuerdo con los procesos descritos en PCT/EP 2005/005314, Ejemplo P, ver páginas 27 y 29 (Fritz Nauer), pero utilizando un catalizador de gelificación diferente. Los ejemplos 2-10 de la invención, aunque nuevamente utilizan un catalizador diferente, son polioles modificados con isocianatos para el uso en la presente invención, que han sido elaborados vía un proceso similar al Ejemplo Comparativo 1. El ejemplo 11
20 representa un polirol basado en aceite natural, puro. Todas las cantidades son en partes en peso hasta 3 cifras significativas y se indican diversas propiedades físicas.

	Ej.1 (Comparativo)	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
L 4070 (pbw)	99.0			49.0		49.4
Green A (pbw)		99.0				
Green B (pbw)			99.0	50.1		
Green C (pbw)					99.0	50.2
M220 (pbw)	1.00	1.01	1.02	1.00	1.08	1.06
Kosmos EF (pbw)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Número de hidroxilo	51	45	51	51	145	99
Viscosidad (m.Pa.s a 25° C)		1320	5800	2120	1320	2130
Olor		Ninguno	Ligero aceitoso	Ligero aceitoso	Ligero alcohol	Ligero alcohol
Porcentajes del grupo OH que reaccionan	8.3	9.5	8.5	8.3	3.2	9.0

Green A es un polioliol basado en aceite de ricino (Lupranol Balance 50) vendido por BASF con un contenido de aceite natural de aproximadamente un 31%. El resto es óxido de propileno y óxido de etileno convertidos en aducto sobre el material inicial de aceite de ricino. Éste tiene un índice hidroxilo de 50.

- 5 Green B es un polioliol basado en fríjol de soja (BIOH 5000) elaborado por Cargill Inc. Tiene un índice hidroxilo de 56.

Green C es un polioliol basado en aceite de mesocarpo de palma (F6012) elaborado por PolyGreen Chemicals (Malasia) Sdn. Bhd de Kuala Lumpur, Malasia. Tiene un índice hidroxilo de 158.

- 10 Green D es un polioliol basado en soja llamado Soyol D09004 Lote P090203 de United Soy Systems Company de Volga, South Dakota Estados Unidos. El índice hidroxilo es de 71.

Green E es un polioliol basado en soja llamado Soyol 2101 de United Soy Systems Company de Volga, South Dakota Estados Unidos. El índice hidroxilo es de 66.

Green F es Enviropol R201 y es un NOP basado en aceite de semilla de colza de IFS chemical Group de Roydon, Kings Lynn, Inglaterra, con un índice hidroxilo de 500.

- 15 Lupranol 4070 es un polioliol trifuncional con iniciador de glicerol y cadena principal de óxido de propileno, con una punta de óxido de propileno, de BASF AG de Ludwigshafen, Alemania. Tiene un peso molecular de 3.000 y un índice hidroxilo de 56.

- 20 Pluracol 1388 (también etiquetado como Pluracol 4156, que es una variante de DMC de 1388) es un polioliol trifuncional de BASF Corporation, Estados Unidos. Tiene un peso molecular de aproximadamente 3.000 y un índice hidroxilo de 56. Es un "heteropolioliol", es decir tiene una distribución aleatoria de óxido de etileno y propileno en la punta extrema de las cadenas moleculares.

Voranol RA 800 es un poliéterpolioliol elaborado por Dow Chemical Company y tiene un índice hidroxilo de 780 a 820, y encuentra uso en formulaciones de espumas rígidas de uretano.

Voranol CP 450 es un polioliol rígido de Dow Chemical Company con un índice hidroxilo de 400.

- B1048 es un estabilizador de silicona de espuma de silicona rígida de Evonik GmbH de Essen, Alemania.
 BF2370 es un tensioactivo de silicona de Evonik GmbH de Essen Alemania.
 BF8232 es un tensioactivo de silicona de Evonik GmbH de Essen Alemania.
 Tegoamin PMDETA y Tegoamin DMCHA son ambos catalizadores de amina de Evonik Goldschmidt de Essen, Alemania.
- 5 El agente de soplado Solkane 365/227 es de Solvay Fluor Company Hannover, Alemania.
 Voranate M220 es un MDI polimérico producido por Dow Chemical Company.
 Wannate PM220 es un MDI polimérico de Yantai Wanhua, Yantai, Shangdong, P R China.
 TCCP es Fyrol PCF de Supresta Inc. de los Estados Unidos.
- 10 Dabco es DABCO® 33LV (una amina terciaria de Air Products).
 A1 es Niox A1 y es un catalizador de amina de Air Products.
 Sn Oct 33% es Kosmos 19 de Evonik GmbH de Essen Alemania y es una solución al 33% de octoato estannoso en un disolvente vehículo.
 DEOA 90% es una solución de 90 partes de dietanolamina en 10 partes de agua.
- 15 Kosmos EF es un catalizador que comprende ricinoleato de estaño y producido por Evonik AG de Essen Alemania.
 Kosmos 54 es un catalizador que comprende ricinoleato de zinc y producido por Evonik AG de Essen Alemania.
 Dilaurato de dibutilestaño (DBTL) es disponible de Sigma-Aldrich Company, Dorset, Reino Unido.
- 20 El ácido ricinoleico era de Sigma-Aldrich Company, Dorset, Reino Unido.

Partes en peso pbw	Ej.1 Comparativo	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej. 14
L 4070	99.0		99.0		97.0				
Green B		99.0		99.0		100	99.0	99.0	99
M220	1.00			1.00					
Kosmos EF	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003				
Kosmos 54							0.003		
DBTL								0.003	
Sn Oct33%									0.03
TDI		1.0	1.0		3.0		1.0	1.0	0.4
Prueba BMW de olor VDA 270									
Panelista 1	2	1	1 a 2	3	2	3	1 a 2	3	3
Panelista 2	2	1	2	3	2	3	2	3	3
Panelista 3	2	1	1	3	1	2 a 3	1	2 a 3	3
Panelista 4	2	1	1	3	1	3	1	3	3
Panelista 5	2	1	1	3	1	3	1	3	3

- 25 La prueba de olor BMW es conducida de acuerdo al protocolo VDA 270/DIN 10955. En resumen, cada panelista de olor califica el olor de acuerdo a la siguiente escala: 1 = ningún olor; 2 = ligero olor, inofensivo; 3 = fácilmente detectable pero soportable; 4 = olor desagradable; 5 = olor muy perturbador; 6 = olor insoportable. Como se puede observar, Green B (mostrado en el Ejemplo 11) tiene un olor de 3, ó 2 a 3, como es calificado por los cinco panelistas. Cuando este poliol basado en aceite natural es elaborado en el poliol modificado con isocianato de los Ejemplos 7, 8,10 y 12 (por ejemplo, un poliol modificado con isocianato que comprende TDI) con las sales metálicas de ácido ricinoleico como catalizador, el nivel de olor es reducido. El uso de un catalizador metálico alternativo, DBTL incluso en combinación con TDI, en el Ejemplo 13, no reduce el olor de Green B. Utilizando octoato estannoso (Ejemplo 14) se tiene un efecto idéntico al uso de DBTL y similarmente no reduce el olor. El olor del poliol modificado con isocianato del Ejemplo 9 (el cual no contiene TDI) no se reduce en comparación con el olor de Green B solo. Además, el poliol modificado con isocianato del Ejemplo Comparativo 1 tiene en promedio un olor mayor que los polioles modificados con isocianato de la invención, de los Ejemplos 7, 8, 10 y 12. La identificación y la eliminación total de las especies formadoras de olores es muy compleja. Un cierto olor procedente de una especie puede estar enmascarado por aquel de otra en una prueba de Panel de Olor. Así, se ha encontrado que algunas veces el olor del NOP ha sido reducido por decir a una calificación de 3, a 2, pero el olor es reportado como
- 30 totalmente cambiado, digamos de un olor "ácido" a un olor "dulce". En otras palabras, el pre-tratamiento con
- 35
- 40

isocianato/catalizador de la invención puede eliminar cierto porcentaje de una especie formadora de olor, dependiendo de la cantidad de isocianato y catalizador utilizado, y provocar que la calificación de olor caiga de 3 a 2 o quizás a 1. Éste puede también eliminar una especie completamente pero dejar o revelar otra especie como molécula o complejo promotor de olor. Así, la calificación puede caer de 3 a 2, pero con el Panel de Olor que reporta un olor "Diferente" al nivel 2.

Partes en Peso pbw	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Green D	100.0		100.0	
Green E		100.0		100
Ácido Ricinoleico			0.1	0.1
Prueba BMW de olor VDA 270				
Panelista 1	3	3	2	2
Panelista 4	3	3	2	2
Panelista 5	3	3	2	2
Panelista 6	3	3	2	2

Los Ejemplos 14 al 17 muestran los efectos de añadir y mezclar ácido ricinoleico en varios polioles de soja, Green D y Green E a temperatura ambiente, de aproximadamente 18 grados centígrados, y dejando la mezcla reposar 7 días.

El reporte del panel de Olor de que el olor ha disminuido, mostrado por las calificaciones menores después del contacto con el ácido ricinoleico, y, también que el olor había "Cambiado de Carácter". El nivel del ácido ricinoleico puede variarse suficientemente para eliminar los olores, por decir de 0,01 php a 0,5 php. El límite superior y el límite inferior pueden variar dependiendo del efecto de a qué nivel de ácido de cualquier nivel esté presente, según las características de procesamiento de cualquier de reacción de uretano subsiguiente. No se han encontrado efectos no adversos de procesamiento de espuma flexible con niveles de ácido ricinoleico de aproximadamente 0,5 php. La temperatura y la presión o el vacío del ambiente en el cual se pone en contacto el ricinoleato con el NOP antes o durante o después del proceso de producción de NOP tendrá un efecto sobre la velocidad y el grado de reducción de olor alcanzado. El Ejemplo Comparativo A es una espuma estándar y los Ejemplos Comparativos B-D (mostrados más adelante) son espumas de la técnica anterior de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo P (ver páginas 27 y 29) del PCT/EP2005/005314 (Fritz Nauer), aunque utilizando catalizadores diferentes. Los Ejemplos E-Y y ZB-ZR (también mostrados más adelante) son espumas elaboradas para ilustrar el método de la presente invención. Todas las cantidades son partes por cien de polioli total (php) y también se indican diversas propiedades físicas. Los puntos que hay que hacer notar con respecto a los diversos Ejemplos de la invención son posteriormente puestos de manifiesto aquí:

Los Ejemplos E y G contienen Green B sin ninguno de los polioles modificados con isocianato de los Ejemplos 1-6. Éstos dan una estabilidad menos favorable (la espuma E se colapsa) o tienen espumas con divisiones internas y G es muy blando. Los Ejemplos F, M, N y O, no obstante, todos contienen al menos un polioli modificado con isocianato de los Ejemplos 1-6 y dan buen procesamiento: todas éstas últimas espumas son más duras que el Ejemplo G y tienen mejores endurecimientos por compresión incluso a niveles de inclusión de NOP más altos que G. Las espumas F y G contienen niveles similares de polioli basado en aceite natural (NOP), pero la Espuma F que contiene el polioli modificado de la invención, es más dura que la Espuma G. Una comparación del Ejemplo H con I muestra un mejoramiento similar en el procesamiento por la comparación de Green A con un polioli modificado con isocianato en la formulación I comparada a H. La comparación entre H y J muestra la mejora en la seguridad de procesamiento y la dureza cuando el material NOP es modificado con el isocianato antes de la incorporación dentro de la formulación de espuma.

La Espuma L puede ser comparada con la N. La Espuma L tiene menos estabilidad que N. Ambas contienen niveles idénticos de Green B, pero todos los polioles presentes en la Espuma N han sido sometidos a la adición de isocianato de la invención. La Espuma N tiene una dureza más alta que la Espuma L. De igual modo, K y E pueden también ser comparados. Ambos están basados en Green B, pero mientras que la

Espuma E colapsó, la Espuma K basada en el mismo porcentaje de Green B sometida a la invención proporcionó una espuma estable, viable, a pesar del hecho de que ésta fue muy poco curada y mostró signos externos de curación inadecuada bajo el régimen de formulación elegido para investigar los NOP en la invención. Todas las espumas en los Ejemplos A a ZF se obtuvieron con aproximadamente 3,35 php de agua y la cantidad de TDI se mantuvo constante aproximadamente en 47,5 php. Este nivel de TDI representa un índice muy alto de aproximadamente 118, y como tal fue utilizado para "reforzar" el procesamiento de las espumas ilustrativas de la invención. En los Ejemplos ZJ ay ZK, el índice TDI fue reducido a un nivel extremo bajo de 105. Las Espumas O y R tienen niveles de NOP similares y los polioles NOP y diluyente han sido sujetos a la invención. La Espuma R contiene un alto nivel de un retardador del fuego no reactivo en comparación a la Espuma O, ésta tiene por tanto una dureza menor que O, como podría esperarse, pero un resultado de endurecimiento por compresión, sorprendentemente bueno. Normalmente, la adición del retardador del fuego a las formulaciones de uretano conduce a un empeoramiento de los valores de Endurecimiento por Compresión.

El Ejemplo Q es el mismo que el Ejemplo G, pero con un retardador del fuego no reactivo presente. La espuma tiene divisiones internas y es blanda una vez más. La adición del poliol modificado con isocianato como se observa en el Ejemplo R elimina las divisiones, la espuma es más dura, con elasticidad y durabilidad mejoradas. La dureza normalmente más alta está asociada con una disminución de la elasticidad. Los endurecimientos por compresión del Ejemplo R son todavía excelentes, especialmente comparados al Ejemplo P que tiene un nivel más bajo de NOP. La flamabilidad se mejora en todas las muestras que contienen poliol modificado con isocianato. Todas las muestras de espuma que contienen Green B modificado con isocianato en comparación con aquellas que incorporan Green B no modificado mostraron menor olor en una prueba a la medida. El olor de las espumas que contienen un NOP según la invención se ha eliminado o reducido sustancialmente, pero, por supuesto, el "olor a espuma" normal de la amina y los disolventes portadores sin reaccionar que pueden estar asociados con algunas siliconas y los productos de degradación del octoato estannoso utilizado como el catalizador de gelificación de PU todavía permanecen mientras que la espuma está todavía relativamente recién elaborada.

Los Ejemplos S y H contienen Green A sin ninguno de los pre-polímeros de los Ejemplos 1-6. La Espuma S tiene un retardador del fuego agregado a la formulación comparado con H. Los endurecimientos por compresión son mejores en la formulación con el retardador del fuego presente. Los Ejemplos S y T son similares, pero en T está presente Green A como un poliol modificado con isocianato y hace a la espuma significativamente más dura que S, la presencia de Green A como un poliol modificado con isocianato mejora el procesamiento. En S y T, se añade un retardador del fuego no reactivo en comparación con H. T, que contiene el poliol modificado con isocianato, es más duro que S. El Ejemplo U contiene Green C sin ningún poliol modificado con isocianato. El Ejemplo V muestra la adición del poliol modificado con isocianato al mismo contenido de NOP de 20 php sin pérdida de las propiedades físicas, mientras que al mismo tiempo se incrementa la dureza. El Ejemplo W comparado con X tiene diferencias similares en diversas propiedades físicas, incluyendo la dureza, donde X contiene el poliol modificado con isocianato en comparación con W. Dentro del error experimental, los endurecimientos por compresión de W y X son idénticos. El Ejemplo Y muestra el efecto sobre la dureza de la espuma de la sustitución parcial del poliol modificado con isocianato en la formulación para el poliol estándar. En el Ejemplo Y, la dureza de la espuma cae entre aquellas de los Ejemplos W y X.

Los Ejemplos ZB y ZC muestran el incremento en la dureza de la espuma cuando el NOP modificado es diluido con el poliol modificado con isocianato del Ejemplo 1, en comparación a la dilución con un poliol basado en aceite crudo convencional.

El Ejemplo ZF muestra una espuma con un nivel extremadamente alto, 65 php, de polioles a base de aceite natural (constituido de polioles basados en aceite de ricino y aceite de soja, los cuales han sufrido la modificación con isocianato de la invención) que se procesan de manera segura en una espuma estable. El Ejemplo ZK muestra la espuma del Ejemplo ZJ, pero elaborada con la adición de cantidades en trazas de dietanolamina, que es capaz de actuar como un auxiliar de procesamiento débil y se emplea comúnmente para eliminar inestabilidades pequeñas y divisiones superficiales en las formulaciones de espuma flexible. El procesamiento de ZK es mejor y la dureza se incrementa en comparación con ZJ.

ES 2 604 002 T3

	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. D
L 4070	100.00	0.00	0.00	100.00
Green A	0.00	0.00	0.00	0.00
Green B	0.00	0.00	0.00	0.00
Green C	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo Comparativo 1	0.00	100.00	100.00	0.00
Ejemplo 2	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 3	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 4	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 5	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 6	0.00	0.00	0.00	0.00
TCCP	0.00	0.00	10.10	10.25
BF2370	0.80	0.81	0.00	0.00
B8232	0.00	0.00	0.80	0.80
Dabco	0.20	0.21	0.21	0.22
A1	0.09	0.11	0.09	0.11
SnOct 33%	0.38	0.34	0.40	0.40
DEOA 90%	0.00	0.00	0.00	0.00
agua agreg.	3.36	3.34	3.36	3.34
agua total	3.41	3.34	3.36	3.39
TDI	47.43	47.31	47.42	47.63
índice	113.73	117.46	117.12	114.81
crema	10.00	11.00	11.00	10.00
elevación				
soplado	0.06	0.06	0.06	0.07
	OK	bueno	bueno	débil
procesamiento	bueno	bueno	bueno	bueno
Densidad	26.75	27.95	32.00	30.10
CLD 40%	3.49	4.54	4.42	3.29
Rebote de pelota	35.00	32.00	36.00	36.00
CLD Después HA	2.51	2.99		
HALL %	28.37	31.72	31.67	30.09
Tiempo Después de la flama			>20	>20
Comp Set 75%	4.30	6.50	2.80	2.50
pérdida de histéresis	31.50	34.00	32.80	31.60
SAG	2.21	2.40	2.40	2.43
burn length			completamente	completamente
			20.00	completamente
			40.00	50.00
			70.00	110.00
Php Green component (aprox)	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo

ES 2 604 002 T3

	Ej. E	Ej. F	Ej. G	Ej. H	Ej. I	Ej. J	Ej. K
L 4070	0.00	0.00	80.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Green A	0.00	0.00	0.00	100.00	79.67	0.00	0.00
Green B	100.00	20.03	19.97	0.00	0.00	0.00	0.00
Green C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo Comparativo 1	0.00	79.97	0.00	0.00	20.33	0.00	0.00
Ejemplo 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
Ejemplo 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
Ejemplo 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TCCP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BF2370	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.78
B8232	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dabco	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.21
A1	0.10	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10
SnOct 33%	0.35	0.40	0.34	0.42	0.41	0.35	0.45
DEOA 90%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
agua agreg.	3.36	3.36	3.37	3.34	3.33	3.34	3.27
agua total	3.41	3.37	3.42	3.42	3.39	3.34	3.27
TDI	47.47	47.07	47.70	47.67	47.42	47.41	46.99
índice	113.95	115.45	114.24	116.54	116.67	120.42	118.60
crema	11.00	12.00	12.00	11.00	12.00	11.00	30.00
elevación							
soplado	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.10
	Lento	débil	débil	débil	bueno	bueno	falta de curación
procesamiento	Colapso	bueno	se divide	bueno	bueno	bueno	falta de reticulación
Densidad		27.40	27.00	26.95	27.45	29.35	30.2
CLD 40%		4.09	3.22	3.72	3.89	4.92	
rebote de pelota		30.00	30.00	40.00	33.00	39.00	
CLD después HA		3.24	2.53	2.85	2.87	3.55	
HALL %		28.12	25.78	23.39	27.51	27.03	
tiempo después de la flama							
Comp Set 75%		23.50	28.80	5.00	5.20	6.80	
Histeresis		38.10	37.20	33.40	33.10	35.00	
SAG		2.59	3.00		2.28	2.47	
burn length							
Php Green component (aprox)	100	20	20	30	25	30	100

ES 2 604 002 T3

	Ej. L	Ej. M	Ej. N	Ej. O	Ej. P	Ej. Q	Ej. R
L 4070	49.83	72.10	0.00	49.93	0.00	80.03	49.72
Green A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Green B	0.00	0.00	0.00	0.00	19.89	19.97	0.00
Green C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo Comparativo 1	0.00	0.00	0.00	0.00	80.11	0.00	0.00
Ejemplo 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 3	50.17	27.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 4	0.00	0.00	100.00	50.07	0.00	0.00	50.28
Ejemplo 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TCCP	0.00	0.00	0.00	0.00	9.91	10.09	10.08
BF2370	0.79	0.80	0.81	0.80	0.00	0.00	0.00
BF8232	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.80	0.79
Dabco 33LV	0.20	0.20	0.25	0.20	0.20	0.22	0.21
A1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11
SnOct 33%	0.45	0.45	0.45	0.44	0.44	0.40	0.42
DEOA 90%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Agua agreg.	3.35	3.36	3.34	3.37	3.34	3.33	3.36
Agua total	3.38	3.40	3.34	3.39	3.35	3.38	3.38
TDI	47.58	47.43	47.42	47.56	47.77	47.60	47.68
índice	116.01	114.60	117.59	115.52	117.80	114.93	116.10
crema	15.00	11.00	13.00	12.00	11.00	11.00	11.00
elevación							
soplado	0.08	0.06	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07
	sedimentada	bueno	sedimentada	bueno	bueno	débil	bueno
procesamiento	se divide	(pequeño) se divide	(pequeño) se divide	bueno	bueno	se divide	bueno
Densidad	27.30	27.00	27.90	27.35	30.45	29.60	30.00
CLD 40%	4.20	3.88	4.59	4.17	4.01	3.16	3.56
rebote de pelota	45.13	33.00	45.43	27.00	35.00	31.00	34.00
CLD después HA	3.22			3.13			
HALL %	23.33	27.06		26.62	27.43	31.15	29.49
tiempo después de la flama					12.00	>20	1.00
Establecimiento de Compresión 75%	65.3	15.10	25.20	27.40	27.40		5.20
Histéresis		39.10		39.00	37.10	34.50	36.50
SAG		2.77		2.71	2.60	2.56	2.66
elongación	120						
Longitud de quemadura					125.00	completamente	60.00
					60.00	110.00	completamente
					30.00	75.00	65.00
					40.00	completamente	80.00
Componente Green Php (aprox)	50	30	50	25	20	20	25

ES 2 604 002 T3

	Ej. S	Ej. T	Ej. U	Ej. V	Ej. W	Ej. X	Ej. Y
L 4070	0.00	0.00	80.02	0.00	69.93	0.00	35.02
Green A	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Green B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Green C	0.00	0.00	19.98	20.22	30.07	29.86	30.07
Ejemplo Comparativo 1	0.00	0.00	0.00	79.78	0.00	70.14	34.91
Ejemplo 2	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TCCP	11.15	9.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BF2370	0.00	0.00	0.80	3.34	0.79	0.80	0.80
B8232	0.80	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dabco	0.20	0.20	0.19	0.21	0.20	0.19	0.20
A1	0.09	0.09	0.09	0.11	0.10	0.11	0.11
SnOct 33%	0.45	0.38	0.43	0.43	0.37	0.37	0.36
DEOA 90%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Agua agreg.	3.35	3.34	3.34	3.34	3.34	3.32	3.35
Agua total	3.43	3.34	3.44	3.39	3.46	3.40	3.45
TDI	47.70	47.52	48.55	48.06	49.71	49.64	50.04
índice	116.41	120.83	108.11	109.33	106.69	109.03	108.13
crema	11.00	11.00	12.00	11.00	17.00	15.00	15.00
elevación							
soplado	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.08	0.08
	bueno	OK	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
procesamiento	se divide	bueno	bueno		bueno	bueno	bueno
Densidad	29.20	30.45	27.35	27.70	27.80	27.85	27.60
CLD 40%	3.30	3.92	4.24	4.85	4.56	5.05	4.76
rebote de pelota	40.00	35.00	30.00	28.00	30.00	28.00	27.00
CLD después HA							
HALL %	28.48	28.83	31.37	29.07	32.02	29.90	31.51
tiempo después de la flama	0.00	0.00					
Establecimiento de compresión 75%	3.50	5.00	6.90	8.40	11.30	11.70	13.30
Histéresis	31.60	32.70	38.40	39.90	42.10	43.10	42.30
SAG	2.34	2.43	2.43	2.50	2.58	2.73	2.68
Longitud de quemadura	70.00	50.00					
	75.00	85.00					
	65.00	completamente					
	70.00	completamente					
Componente Green Php (aprox)	30	30	20	20	30	30	30

	Ej. ZB	Ej. ZC	Ej. ZF
L 4070	49.79	0.00	0.00
Green A	0.00	0.00	0.00
Green B	0.00	0.00	0.00
Green C	0.00	0.00	0.00
Ejemplo Comparativo 1	0.00	49.97	0.00
Ejemplo 2	0.00	0.00	49.44
Ejemplo 3	50.21	50.03	50.56
Ejemplo 4	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 5	0.00	0.00	0.00
Ejemplo 6	0.00	0.00	0.00
TCCP	0.00	0.00	0.00
BF2370	0.79	0.79	0.82
B8232	0.00	0.00	0.00
Dabco	0.19	0.21	0.20
A1	0.10	0.11	0.11
SnOct 33%	0.43	0.40	0.39
DEOA 90%	0.20	0.21	0.19
Agua agreg.	3.32	3.34	3.33
Agua total	3.36	3.36	3.35
TDI	46.97	47.60	47.69
índice	114.01	116.69	118.48
crema	12.00	12.00	11.00
elevación			0.08
soplado	0.08	0.08	
	bueno	bueno	ninguno
procesamiento	bueno(severo)	bueno(severo)	se divide
Densidad	27.80	28.80	28.45
CLD 40%	4.34	5.07	4.88
rebote de pelota	25.00	26.00	27.00
CLD después HA			
HALL %	28.00	25.25	27.87
tiempo después de la flama			
Establecimiento de compresión 75%	58.00	69.20	64.50
Histéresis	45.00	47.80	46.20
SAG	2.99	3.10	3.00
Longitud de quemadura			
Componente Green Php (aprox)	25	25	65

	Ej. ZJ	Ej. ZK
L 4070	0.00	0.00
Green A	0.00	0.00
Green B	0.00	0.00
Green C	0.00	0.00
Ejemplo Comparativo 1		
Ejemplo 2	49.4	49.6
Ejemplo 3	50.6	50.4
Ejemplo 4	0.00	0.00
Ejemplo 5	0.00	0.00
Ejemplo 6	0.00	0.00
TCCP	0.00	0.00
BF2370	0.82	0.82
BF8232	0.00	0.00
Dabco 33LV	0.20	0.20
A1	0.11	0.11
SnOct 33%	0.39	0.39
DEOA 90%	0.00	0.19
Agua agreg.	3.33	3.33
Agua total	3.35	3.35
TDI	45.5	46.2
índice crema	105	105
elevación		
soplado		
	bueno	bueno
procesamiento	(pequeño) se divide	bueno
Densidad	26.6	29.9
CLD 40%	2.23	4.4
rebote de pelota	23	25
CLD después HA		
HALL %	23.3	23
tiempo después de la flama		
Establecimiento de compresión 75%	63	64.7
Histéresis	45	47
SAG	3.0	2.85
Longitud de quemadura		
Componente Green P _{hp} (aprox)	65	65

	ZM	ZN	ZP	ZQ	ZR
P1388 (4156)			49		
L 4070				49	
GreenB de soya modificado	51	51	51	51	
poliol modificado con isocianato P1388		49			
poliol modificado con isocianato L 4070	49				
(P1388/GreenB de soya) poliol modificado con isocianato					100
Dabco 33lv	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Amina A1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sn Oct 33%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Silicone BF2370	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Agua tot	4	4	4	4	4
TDI php	51.9	51.9	52.2	52.2	52.2
Densidad	22.6	21.5	22.4	21.5	22.5
Dureza 40% CLD kPa	2.87	2.92	4.0	2.95	3.7
Dureza después de HALL madurado en húmedo	2.1	2.42	3.12	2.39	2.78
pérdida de dureza %	26,8	17.1	22	18.9	24.8
Histéresis	44	46.5	48.8	47.1	44
Tracción kPa	80	86	87	91	103
Alargamiento %	162	171	126	160	182
Establecimiento de compresión 75%	16.5	11.6	14.3	15	8.5
Componente Green Php (aprox)	51	51	51	51	51
procesamiento	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
P1388 (BASF)	hetero poliol de peso mol 3000				
L 4070 (Europa)	poliol todo PO de peso mol 3000				
POLIOL DE SOYA MODIFICADO	GreenB de poliol de soya reaccionado con 1 php TDI en presencia de 0.004 php de Kosmos EF				
poliol modificado con isocianato P1388	P1388 reaccionado con 1 php TDI y 0.004 php de Kosmos EF				
poliol modificado con isocianato L 4070	L 4070 reaccionado con 1 php TDI y 03004 php de Kosmos EF				
(P1388/GreenB de poliol de soya)COMPUESTO	mezcla 51/49 de Green B de poliol de soya y P1388, reaccionado con 1 php TDI y 0.004 php Kosmos EF				

5 En los Ejemplos de espuma ZM a ZR, en contraste con los Ejemplos A a ZK, el nivel de agua fue incrementado de aproximadamente 3,35 php hasta 4,0 php y esta vez el nivel de TDI se dejó variar, pero se mantuvo el mismo índice TDI, constante aproximadamente de 105. El poliol modificado con isocianato NOP está basado en material basado en aceite de soja y es diluido con diversos polioles basados en aceite crudo y también diversos polioles modificados con isocianato, basados en diferentes polioles que se basan en aceite crudo, y luego se convirtió en espuma de acuerdo a las formulaciones mostradas. En contraste a los

10 Ejemplos A a ZK, en ZM a ZR y también en los datos adicionales mostrados más adelante, se empleó TDI como isocianato en vez de MDI polimérico para elaborar los diversos polioles modificados con isocianato mostrados. El Ejemplo de espuma ZR es elaborado a partir de un poliol modificado con isocianato obtenido a partir de una mezcla 51/49 de NOP y un poliol basado en aceite crudo. Los mejores resultados, si es que los

- hay, o tanto como sea posible, se obtuvieron con los NOP y los otros, el o los polioles diluyentes presentes son modificados con isocianato conjuntamente antes de ser elaborados en una espuma tal como el Ejemplo ZR. En esta formulación, el polioliol basado en aceite de soja y en aceite crudo ha sido mejorado y la combinación de éste con el poliéter polioliol estándar ha sido compatibilizada al grado máximo. Todos los polioles presentes en ZR han sido modificados con isocianato conjuntamente. Las propiedades físicas de ZR son superiores a los Ejemplos ZN a ZQ. ZR también da excelentes propiedades de endurecimiento por compresión y superiores propiedades mecánicas a todas las otras espumas en la serie de ZM a ZR. Las características de procesamiento de todas las espumas fueron calificadas como excelentes. Comparando ZM con ZN y luego ZP con ZQ, se puede observar que la incorporación de un polioliol basado en aceite crudo que contiene algo de óxido de etileno, Pluracol 1388, ya sea como diluyente o como copolioliol al NOP en el proceso de modificación con isocianato, parece dar beneficios adicionales en la dureza y otras propiedades en comparación a los que contienen óxido de propileno, por ejemplo, los tipos de polioliol L 4070. Obviamente pueden ser utilizados diversos índices de isocianato conocidos en la técnica de la formulación, por ejemplo los índices pueden variar de 75 a 140 y el nivel de agua de 0,5 a 6 y hasta 10 php o más.
- En los Ejemplos para mostrar la invención:
- "Agua agreg" significa el agua total adicionada a la formulación de espuma.
 "Agua tot" significa el agua total presente proveniente de todas las fuentes en la formulación siguiente.
 TDI es TDI80/20, una mezcla de isómeros de diisocianato de tolueno.
 "Índice" significa la cantidad en términos porcentuales del isocianato agregado sobre y por arriba de la cantidad estequiométrica requerida por los reactivos presentes.
- Tiempo de "crema" es el tiempo después del mezclado inicial que tiene lugar para que los reactivos formen una mezcla cremosa justo antes de la expansión rápida de la masa de espuma (en minutos y segundos).
 Tiempo de "elevación" es el tiempo total que transcurre entre el mezclado inicial de los ingredientes y el final de la elevación de la espuma (en minutos y segundos).
- "Soplado" refleja si la espuma liberó pequeñas burbujas conforme la fase en elevación de la espuma iba hasta un extremo. Cuando las burbujas son liberadas éste es usualmente el signo de una espuma buena y estable. No tiene unidades.
 El procesamiento describe si la espuma vaciló durante la fase de elevación, si vaciló, si ésta se asentó nuevamente después de que se completó la fase de elevación.
- La densidad se mide en kg/m^3 .
 Factor SAG (Factor de Soporte) es un número calculado como la proporción de la deflexión de la fuerza de compresión al 65%, CLD, el valor a la deflexión a la fuerza de compresión al 25%, CLD, (números altos son buenos). Los factores SAG calculados empleados los números de Deflexión por Carga de Indentación, como son comúnmente utilizados en los Estados Unidos, por ejemplo, tendrán números de Factor SAG más altos en comparación a las mismas mediciones sobre las mismas espumas utilizando el método de prueba CLD. (Por ejemplo un Factor IFD de Sag puede ser de 2.3 y el Factor SAG de las mediciones de CLD puede ser menor, por ejemplo, 2.1).
 Rebote de Pelota es una medida de la elasticidad de la espuma. Una bola de acero pequeña se deja caer sobre la espuma y su altura de recuperación se expresa como porcentaje del viaje vertical inicial.
- "HALL" es la Pérdida de Carga por Maduración Húmeda. La espuma es colocada en un horno húmedo y se ensaya su dureza nuevamente y se compara con su dureza original, como porcentaje.
 "Establecimiento de compresión" - La espuma es comprimida a 75% de su altura original bajo condiciones de calentamiento (sin humedad extrema) y la altura final de la espuma después de esta prueba es comparada con su altura original.
- "Longitud de quemadura" – ésta es parte de la prueba de ignición vertical de Cal TB117 y muestra cuánto se eleva la flama hacia arriba de la muestra vertical en esta prueba de flamabilidad bien conocida.
 "CLD 40%" es la deflexión por carga de compresión y es un método de prueba de la dureza de una espuma reconocido. La espuma es comprimida a 40% de su altura original y se mide la fuerza requerida para ello (en kPa).
- "CLD después de HA" es la Deflexión por Carga de Compresión después de la prueba de maduración húmeda (prueba Hall).
 "Resistencia a la compresión" (Vertical) es la dureza de la espuma rígida, probada en la dirección paralela a la dirección de elevación utilizando el método de prueba BS4370, en kPa.
 "Tiempo después de la flama" es el tiempo transcurrido entre cuando la flama es retirada de la muestra y la muestra continúa quemándose con una flama (en segundos).
- La "histéresis" es una medida de la energía absorbida por la espuma conforme ésta es comprimida y luego liberada. Una curva de histéresis angosta, un número más pequeño en la prueba, muestra una espuma elástica, y una curva gruesa muestra una espuma más viscoelástica con elasticidad inferior.
 "Alargamiento" es el alargamiento hasta la rotura. Una muestra de la espuma es estirada y eventualmente se rompe. El alargamiento hasta rotura se mide como el porcentaje en que la muestra fue estirada antes del colapso, expresado como porcentaje de su longitud original.
 "Resistencia a la Tracción" es la fuerza necesaria para romper la espuma bajo tensión, kPa.
- Datos adicionales

ES 2 604 002 T3

Modificación de isocianato de los NOPs									
pbw	php	php	php	php	php	php	php	php	php
Green E		99	99		97.5			75	
Green C	99			99		96.5	97.5		75
P1388								25	25
DBTL			0.002	0.002					
Sn Oct 33%	0.03	0.03							
Kosmos EF					0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
TDI 80/20	2.7	0.4	1	1	2.6	3.6	2.4	1	1
% madur. de grupos OH totales que reaccionan	11	4	11	4	28	15	10	9	9
Espumas utilizando NOPs modificados con isocianato anteriores									
NOP modificado con Iso anterior	0	50	50	0	50	0	0	100	0
P1388	50	50	50	50	50	50	50	0	0
Dabco 33LV	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Amina A1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Sn Oct 33%	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Silicona B2370	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Gree C modificado con Iso anterior	50			50		50	50		100
agua	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
TDI (índice)	105	105	105	105	105	105	105	105	90
TDI php	58.7	51.2	51.2	58.7	50.1	58.7	58.7	50.9	56.5
densidad	21.8	22.7	22.8	22.3	22.1	22.3	22.6	21.7	24.4
Kg/m3									
Dureza 40% CLD kPa	5.74	3.78	3.56	5.73	3.77	5.5	5.6	3.91	3.77

ES 2 604 002 T3

Dureza después de maduración húmeda HALL %	4.61	2.79	2.65	4.41	2.87	4.5	4.52	3.02	2.72
Pérdida de Dureza %	19.7	26.2	25.6	23	23.9	18.2	19.3	22.8	27.8
Histéresis %	19	25	25	19	24	21	20	25	20
tracción kPa	93	90	88	94	88	105	92	70	79
alargamiento %	83	122	125	80	110	85	78	71	88
comentarios de procesamiento	excelente								
contenido de Green Php Aprox %	50	50	50	50	50	50	50	75	75

- La tabla anterior muestra la preparación de diversos NOP modificados con isocianato, con entre 4 y 28% de los grupos hidroxilo disponibles presentes en el componente de polioliol que se hace reaccionar con isocianato. También se muestran diversos catalizadores metálicos a diversos niveles, para promover las interacciones hidroxilo-isocianato de la invención. Variando el porcentaje de grupos OH que reaccionan en la etapa de preparación del polioliol modificado con isocianato, se afectarán las propiedades de procesamiento y las propiedades físicas. En particular, la espuma final será más dura conforme se incrementa el porcentaje de hidroxilos que reaccionan. También al variar el nivel y el tipo de catalizador metálico se pueden afectar las propiedades físicas de procesamiento, y especialmente, otra vez, la dureza de la espuma.
- 5 En los Ejemplos Adicionales anteriores: se muestran ciertos intervalos de la invención. Se producen excelentes espumas fácilmente y el porcentaje de reemplazo de los polioliol de aceite crudos convencionales por NOP es demostrado a niveles de 50 y 75%.
- 10

Datos adicionales para espumas rígidas.

php	ZS	ZT	ZU	ZW	ZX	ZY
Modificación de Isocianato						
Voranol CP450	0	0		70		70
NOP GreenF	0	0	100	30	100	30
Catalizador DBTL	0	0	0.004	0.004		
Catalizador Kosmos EF	0	0			0.004	0.004
Wannate pMDI	0	0	1	1	1	1
Reacción de Espuma						
Poliol modificado con Iso del Ej. anterior	0	0	30	100	30	100
Voranol CP 450	100	70	70	0	70	0
NOP GreenF	0	30	0	0	0	0
Agua	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Silicona B1048	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Amina PMDETA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Amina DMCHA	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Agente de soplado 365/227	12	12	12	12	12	12
Wannate pMDI (Índice)	110	110	110	110	110	110
Cubo Central (Núcleo)						
densidades Kg/m ³	43.7/47.64	43.2/48.5	42.8/46.4	43.1/46.4	41.8/44.4	42.3/45.9
resistencias de compresión verticales BS 4370 (kPa)	214/253	222/254	212/232	224/250	195/226	208/236
Resistencia Vertical promedio promedio (kPa) a 45Kg/m ³	226.5	232.5	224	239	233.5	229

- Se prepararon pares de muestras de espumas rígidas utilizando cada una de las formulaciones anteriores. Un análisis estadístico de los pares de datos de las formulaciones anteriores muestra que la espuma con el valor más alto de resistencia a la compresión promedio en el eje vertical, con una densidad de núcleo de prueba de 45 kg/m³, es ZW, obtenido utilizando una mezcla del NOP y el polirol rígido que se ha hecho reaccionar con el isocianato utilizando DBTL como catalizador de gelificación de PU. Esta espuma es un 2,8% más dura que la espuma más cercana, ZT, elaborada a partir de la mezcla simple de NOP y polirol rígido. ZS no contiene NOP y es la espuma más blanda. Las espumas rígidas anteriores ZU a ZY también demuestran que la selección del catalizador de gelificación de PU para el proceso de modificación de isocianato puede afectar el macropolímero creado y a las propiedades del material de uretano obtenido. Se utilizó MDI polimérico en la preparación de los polirols modificados con isocianato y las espumas en los ejemplos de espuma rígida anteriores.

Pruebas de Compatibilidad

- La fotografía mostrada en la **Figura 1** muestra la separación que ocurre cuando, a la derecha, 20 pbw de Green C son perfectamente mezclados con 80 pbw de Voranol RA 800, un polirol rígido estándar, y se deja reposar sólo 12 horas a temperatura ambiente, aproximadamente 18 grados centígrados. La mezcla muestra casi separación completa de los dos polirols en este breve periodo de tiempo. El frasco a la izquierda muestra una muestra idéntica de NOP y Voranol RA 800 que ha sido agitada y se ha hecho reaccionar con 1 php de TDI y 0,004 php de Kosmos EF como se describe en la invención. No existe esencialmente separación de los dos polirols incompatibles después del mismo periodo de 12 horas, mostrando cómo la invención incrementa la compatibilidad del NOP en el sistema de uretano, dando los beneficios reclamados por la invención. Esta característica hará posible preparar, embarcar y almacenar un sistema de resina premezclada que contiene NOP como parte del polirol presente, que encuentra uso en la industria mundial de los sistemas de espumas rígidas y flexibles.
- Se debe entender, por supuesto, que la invención no está destinada a ser restringida a los detalles de las formulaciones ilustrativas anteriores, que son descritas a manera de ejemplo únicamente.

Además de proporcionar un método de elaboración de espuma de poliuretano, la invención proporciona

nuevos polioles modificados con isocianato estables al almacenamiento para el uso en la elaboración de tales espumas, como se describió aquí anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Método de elaboración de una espuma de poliuretano a partir de una mezcla de poliol modificado con isocianato e ingredientes formadores de espuma, donde el poliol modificado con isocianato se obtiene por reacción de al menos un poliol con al menos un isocianato multifuncional, donde el poliol modificado con isocianato es un polímero de poliol no convertido en espuma que tiene grupos OH disponibles, donde los ingredientes formadores de espuma comprenden al menos un isocianato multifuncional y un agente de formación de espuma, preferentemente agua, caracterizado porque el al menos un poliol a partir del cual se obtiene el poliol modificado con isocianato comprende al menos un poliol basado en lípido que ha sufrido reacción con el isocianato en presencia de 0,001 a 0,1 milimoles de un catalizador de gelificación de PU, por 100 g de poliol, y esencialmente sin uso de calor, y, con respecto al contenido total de poliol en peso, el poliol basado en lípido se proporciona en una cantidad suficiente para obtener más de un 30% de poliol basado en lípido en la espuma.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol basado en lípido es un poliol de aceite natural (NOP) que es derivado de un triglicérido monoinsaturado o de más alta funcionalidad.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador de gelificación de PU es una sal metálica o un catalizador organometálico.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de isocianato está en el intervalo del 0,01% al 33% en peso de la cantidad teórica de isocianato requerido para reaccionar con todos los grupos hidroxilos disponibles del o de los polioles.
5. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el poliol modificado con isocianato se obtiene por reacción de al menos un poliol basado en lípido y un poliol adicional con al menos un isocianato multifuncional.
6. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el poliol basado en lípido comprende un poliol basado en aceite de frijol de soja, un poliol basado en aceite de ricino, un poliol basado en aceite de palma, un poliol basado en aceite semilla de colza o mezclas de los mismos.
7. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque al menos un poliol a partir del cual se obtiene el poliol modificado con isocianato comprende un poliol modificado con polímero.
8. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque al menos un poliol a partir del cual se obtiene el poliol modificado con isocianato comprende un poliéterpoliol.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el poliéterpoliol es al menos predominantemente derivado de óxido de propileno (PO) y/o tiene una funcionalidad de dos o más.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliéterpoliol es un triol.
11. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el poliol modificado con isocianato tiene una viscosidad por debajo de 20.000 mPa·s y se obtiene por reacción de una proporción en el intervalo del 0,01% al 33% en peso de la cantidad teórica del isocianato requerida para reaccionar con todos los grupos hidroxilo disponibles del o de los polioles.
12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque la proporción está en el intervalo del 3% al 25%.
13. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque se produce una espuma con una densidad de 5 a 100, en particular de 14 a 70 kg/m³.
14. Método según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque se incorpora ácido ricinoleico.
15. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque el ácido ricinoleico se incorpora en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 0,5 php.
16. Método de elaboración de un poliol modificado con polímero para su uso en la elaboración de una espuma de PU, donde el método requiere un poliol portador y donde este poliol portador es un poliol modificado con isocianato obtenido por reacción de al menos un poliol con al menos un isocianato

- 5 multifuncional, donde el poliol modificado con isocianato es un poliol modificado con isocianato de poliol no convertido en espuma que tiene grupos OH disponibles, donde los ingredientes formadores de espuma comprenden al menos un isocianato multifuncional y agua, caracterizado porque el al menos un poliol a partir del cual se obtiene el poliol modificado con isocianato comprende un poliol basado en lípido que ha sufrido reacción con el isocianato en presencia de 0,001 a 0,1 milimoles de un catalizador de gelificación de PU, por 100 g de poliol, y esencialmente sin uso de calor, y, con relación al contenido total de poliol en peso, el poliol basado en lípido se proporciona en una cantidad suficiente para obtener más de un 30% de poliol basado en lípido en la espuma.
- 10 **17.** Método según la reivindicación 16, caracterizado porque el poliol basado en lípido es un poliol de aceite natural (NOP) el cual es derivado de un triglicérido monoinsaturado o de más alta funcionalidad.
- 18.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado porque el catalizador de gelificación de PU es una sal metálica o un catalizador organometálico.
- 19.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque se incorpora ácido ricinoleico.
- 15 **20.** Método según la reivindicación 19, caracterizado porque el ácido ricinoleico es incorporado en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 0,5 php,
- 21.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado porque la proporción del isocianato está en el intervalo del 0,01% al 33 en peso de la cantidad teórica del isocianato requerido para reaccionar con todos los grupos hidroxilo disponibles del o de los polioles.
- 20



FIGURA 1