

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 559**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/10</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/77</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/16</b>	(2006.01)	<b>C08G 101/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/18</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/20</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/24</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/28</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2012 PCT/US2012/051031**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13032718**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2012 E 12750689 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2751177**

54 Título: **Método para preparar espuma de poliuretano flexible con compuestos de silano hidrolizable**

30 Prioridad:

**31.08.2011 US 201161529342 P**

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

**28.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WALIA, PARVINDER, S.;  
OBI, BERNARD, E;  
MINNIKANTI, VENKAT, S.;  
KOONCE, WILLIAM, A.;  
VYAKARANAM, KAMESH, R.;  
ZHANG, LING y  
FREGNI, SABRINA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 610 559 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

Método para preparar espuma de poliuretano flexible con compuestos de silano hidrolizable

La presente solicitud reivindica prioridad respecto de la solicitud de patente provisoria de los Estados Unidos con el n.º 61/529.342, presentada el 31 de agosto de 2011.

5 Esta invención se refiere a espumas de poliuretano flexibles y a métodos para preparar dichas espumas.

Las espumas de poliuretano flexibles a menudo se emplean como rellenos para asientos y en aplicaciones de artículos de cama. Estas espumas se fabrican curando una mezcla de un poliisocianato, un polioliol de un alto peso equivalente y un agente de soplado. El agente de soplado es normalmente agua propiamente dicha o una mezcla de agua con uno o más de otros agentes sopladores. Estas espumas pueden prepararse mezclando los materiales  
10 precursores de modo que reaccionen y se eleven libremente, bajo una restricción mínima. Este tipo de procedimiento normalmente se conoce como procedimiento *slabstock* [de bloques de espuma]. Dicho procedimiento *slabstock* se emplea para fabricar grandes masas de espuma ("bollos"), que luego se cortan con el propósito de darles las formas y dimensiones necesarias para sus usos particulares. La otra manera principal de fabricar estas espumas reside en un procedimiento de moldeo, donde los precursores se curan en un molde cerrado que restringe  
15 la expansión de la espuma y también establece la forma y las dimensiones de la parte moldeada. Este método a menudo se utiliza cuando parte de espuma debe tener una geometría compleja o cuando se desea lograr una piel compacta sobre la superficie de la espuma. Los métodos de moldeo con frecuencia se usan para fabricar espumas de almohadillado en los interiores de los vehículos, tales como los reposacabezas para automotores y los almohadones de los asientos de los automotores.

20 Entre las propiedades importantes de la espuma que se necesitan para la mayoría de las aplicaciones de almohadillado se encuentran las densidades inferiores a 80 kg/m<sup>3</sup> (para minimizar el peso y los costos), la capacidad de soporte de carga (en particular en el caso de las espumas resilientes), la deformación remanente por compresión (la deformación permanente de la espuma debida a la carga aplicada) y las denominadas propiedades "TTE" (*tensile strength*, *tear strength* y *elongation*, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y alargamiento) Las propiedades  
25 TTE son importantes porque la espuma necesita tener integridad mecánica para soportar la manipulación normal que experimenta la espuma durante los procedimientos de desmoldeo y/o fabricación y uso final.

Las medidas correctivas que conducen a mejorar las propiedades TTE a menudo conllevan a un mal desempeño en otras áreas. Se sabe, por ejemplo, que las propiedades TTE pueden mejorarse mediante la inclusión de extensores de cadenas y/o entrecruzadores en la formulación de la espuma (o aumentando las cantidades de estos materiales).  
30 Véase por ejemplo, el documento de patente de los EE. UU. con el número 4.876.292 y la bibliografía sobre el producto de GE Advanced Materials para el aditivo de procesamiento Niax™ DP-1022. Este abordaje puede redundar en un efecto no deseado de mayor deformación remanente por compresión. También tiene la desventaja de aumentar la cantidad del costoso componente de poliisocianato que hace falta para curar de manera adecuada la espuma.

35 La baja pérdida por histéresis es un atributo deseado de las espumas para muchas aplicaciones en asientos y artículos de cama. La pérdida por histéresis es una medida de la cantidad de energía que se pierde cuando se comprime una espuma, por ejemplo, cuando se le aplica a la espuma el peso de una persona. Cuando una espuma flexible se comprime, cierta porción de la energía empleada para comprimir la espuma se disipa y, por ende, se pierde. El resto de la energía vuelve cuando se retira la fuerza compresiva. La proporción de la energía compresiva  
40 que se disipa es la pérdida por histéresis. En aplicaciones en asientos y artículos de cama, la energía devuelta soporta al ocupante y este soporte generalmente se percibe como un factor que contribuye al confort del asiento. Una baja pérdida por histéresis también se correlaciona con una menor transmisión de la vibración a través de la espuma. La capacidad de la espuma de absorber la vibración es otro factor significativo que contribuye al confort percibido, en especial, en las aplicaciones vehiculares.

45 Lamentablemente, las medidas que contribuyen a la baja pérdida por histéresis a menudo conducen a espumas que denotan propiedades TTE inadecuadas.

Ciertas tendencias de la industria han acentuado la dificultad de producir espumas de baja histéresis con buenas propiedades. En la industria automotriz, existe un deseo constante de reducir el peso del vehículo y de fabricar vehículos de menor tamaño, pero que al mismo tiempo, puedan preservar el espacio de la cabina. Estas tendencias  
50 conducen a los fabricantes a reducir el espesor de las espumas para los asientos. La disminución del espesor reduce el peso de la espuma y su volumen, pero aumenta las exigencias impuestas a la espuma porque debe cumplir con desempeño necesario pese a que su masa polimérica es menor.

Otra tendencia de la industria es el movimiento hacia catalizadores de amina de bajo nivel de emisiones. Los catalizadores de amina convencionales se volatilizan durante la reacción de espumado, escapando hacia la atmósfera donde causan olor y presentan problemas de exposición de los trabajadores. Los catalizadores de bajo  
55 nivel de emisiones tienen grupos reactivos de isocianato, de modo que se incorporan en la red polimérica en lugar de volatilizarse. No obstante, las deformaciones permanentes por compresión y especialmente, las deformaciones permanentes por compresión ante el envejecimiento en condiciones de humedad pueden tornarse inaceptablemente

altas cuando se usan estos catalizadores de amina de bajo nivel de emisiones.

Se han utilizado diversos tipos de siliconas como ingredientes de formulaciones para espumas de poliuretano flexibles. Por supuesto que los tensioactivos de silicona son ubicuos, empleándose en gran medida como agentes estabilizadores de las celdas. Se han usado polisiloxanos con terminal hidroxilo en formulaciones de espuma de poliuretano para impartir resistencia a la inflamación y mejorar la estabilidad a la temperatura de la espuma. Los ejemplos de este abordaje se describen en los siguientes documentos de patente: US7393879, DE4108326, EP1485419 (US 2005-0131088), EP 2217640 (US2010-0267854) y WO 2007107435 (US 2009-0105358). Se necesitan cantidades significativas de estos polisiloxanos para lograr los efectos deseados sobre la inflamabilidad y estabilidad a la temperatura. Además, se han empleado alcoxi-siliconas para fabricar espumas flexibles en formulaciones libres de isocianato. Los sistemas de este tipo se describen en el documento de patente con el número DE 19831285 (AU 157799), EP1625175 (US 2006-0084711), EP 2183300 (US 2010-0305229) y WO 2009007038 (US 2009-0018228). A menudo, estos sistemas no se adaptan con facilidad a los métodos convencionales de procesamiento de espuma de poliuretano, debido en parte a sus altas viscosidades. Asimismo, el mecanismo típico de producir gas impelente de dióxido de carbono a través de la reacción de agua-isocianato no está disponible con estos sistemas, porque estos sistemas carecen de grupos de isocianato. Por tanto, dependen de los agentes sopladores físicos.

[D1/D1A], la solicitud de patente japonesa n.º 2011-037988A, describe una espuma de poliuretano flexible blanda, preparada haciendo reaccionar un polioliol, un agente espumante, un catalizador, un agente regulador de espuma y ciertos compuestos de oxisilano con un poliisocianato, a un índice de isocianato de 100 a 120.

[D2], el documento de patente con el número WO 2009/078725, describe una composición de polioliol que incluye uno o más polioliolos y un adyuvante de polialcoxisilano que incluye grupos reactivos de isocianato. El adyuvante de polialcoxisilano imparte propiedades piroretardantes a un poliuretano preparado haciendo reaccionar la composición de polioliol con un poliisocianato.

Se desea obtener un método para producir una espuma de baja histéresis que tenga otras propiedades aceptables, para destacar, deformación remanente por compresión y resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y alargamiento.

Esta invención consiste en una espuma de poliuretano flexible, que comprende un producto de reacción de ingredientes que incluyen los siguientes:

a) uno o más compuestos reactivos de isocianato que contienen un promedio de al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula, que no contienen grupos de silano hidrolizable y que tienen un peso equivalente por grupo reactivo de isocianato de al menos 200;

b) entre 1 y 100 partes en peso, por cada 100 partes en peso del componente a), de un poliéter-monol o polioliol que tiene al menos un grupo de silano hidrolizable por molécula;

c) un agente de soplado que incluye agua y

d) al menos un compuesto poliisocianato orgánico,

en el que: 1) la totalidad o parte del componente a), el componente b) o ambos pueden hacerse reaccionar previamente con el o los compuestos de poliisocianato orgánico para formar un prepolímero o cuasi-prepolímero terminado en isocianato y 2) el compuesto de poliisocianato orgánico está presente en una cantidad suficiente como para proveer un índice de isocianato variable entre 70 y 150.

Asombrosamente, se ha hallado que la presencia del compuesto de silano hidrolizable provee incrementos en al menos una de las propiedades TTE (y sin perder las otras propiedades TTE). En la mayoría de los casos, se observa un incremento en la resistencia a la tracción, en la resistencia al desgarro o en ambas y, en ciertos casos, se observa un incremento en las tres propiedades: resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y alargamiento. Estas comparaciones son en relación con una espuma similar, preparada con una densidad equivalente y un índice equivalente de isocianato usando los mismos materiales de partida, excepto por la ausencia del compuesto de silano hidrolizable. En las espumas de alta resiliencia y baja histéresis, estos aumentos en las propiedades TTE a menudo se obtienen sin un incremento significativo en la pérdida por histéresis.

Otra ventaja de la invención reside en que, por lo general, las propiedades de la espuma son buenas, incluso después del envejecimiento en condiciones de humedad. El deterioro en las propiedades TTE en el envejecimiento en condiciones de humedad generalmente se reduce cuando un compuesto de silano hidrolizable está presente en la formulación de la espuma, en particular, cuando se usan catalizadores de amina de bajo nivel de emisiones para producir la espuma. De esta manera, con esta invención se soluciona parte o la totalidad del compromiso en las propiedades después del envejecimiento en condiciones de humedad, que se observa cuando se usan catalizadores de amina reactivos de bajo nivel de emisiones para producir la espuma.

Otra ventaja más reside en que el compuesto de silano hidrolizable en muchos casos tiene una viscosidad mucho

menor que el material del componente a). Por tanto, las combinaciones previamente formadas de los componentes a) y b) a menudo tienen viscosidades que son significativamente menores que la del componente a) en sí mismo. De una manera similar, las mezclas reactivas de isocianato formuladas que contienen los componentes a) y b), así como también, los auxiliares tales como el agua y/o otros agentes sopladores, el catalizador y el tensioactivo, también denotan viscosidades menores, en comparación a cuando el componente b) está ausente. Esta menor viscosidad se traslada a la mezcla de reacción que se forma cuando se añade el poliisocianato; se observan menores viscosidades durante los primeros estadios del curado, lo cual promueve una buena fluidez del material al expandirse. Esto reduce los efectos y permite que los moldes de gran tamaño y complejos se llenen con mayor facilidad. La menor viscosidad puede conducir a menores presiones operativas y mayor facilidad de mezcla con el compuesto poliisocianato durante el procesamiento de la espuma. La capacidad de obtener menores viscosidades de formulación sin una pérdida significativa en las propiedades de la espuma es una ventaja importante e inesperada de la invención. Pese a que antes se han usado diluyentes para reducir las viscosidades de formulación, estos diluyentes a menudo tienen un efecto adverso sobre las propiedades de la espuma y pueden ralentizar el curado.

Otra ventaja más reside en que, al igual que las formulaciones convencionales de la espuma de poliuretano y a diferencia de las formulaciones libres de isocianato basadas en alcoxi-silicona, no hace falta usar agentes sopladores físicos en la formulación (aunque se los puede usar si se desea). La espuma se hace fácilmente, de acuerdo con la invención, usando agua como agente de soplado o incluso como el único agente de soplado.

El componente a) es uno o más compuestos reactivos de isocianato que contiene un promedio de al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula, que no contiene grupos de silano hidrolizable y que tiene un peso equivalente por grupo reactivo de isocianato de al menos 200. El o los compuestos reactivos de isocianato dentro del componente a) pueden contener un promedio de 2 a 8, con preferencia, un promedio de 2 a 4 y, con mayor preferencia, un promedio de 2 a 3 grupos reactivos de isocianato por molécula. Los grupos reactivos de isocianato pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo primarios, grupos hidroxilo secundarios, grupos amino primarios, grupos amino secundarios o cierta mezcla de dos o más de estos grupos.

Para lograr espumas de alta resiliencia y de baja pérdida por histéresis, los grupos reactivos de isocianato, con preferencia, son grupos hidroxilo primarios, grupos hidroxilo secundarios o una mezcla de grupos hidroxilo primarios y secundarios. El peso equivalente puede ser de al menos 500, de al menos 700, de al menos 1000 o de al menos 1200 y puede ser tan alto como de 3000 aproximadamente, tan alto como de 2500 aproximadamente, tan alto como de 2200 o tan alto como de 2000.

Para elaborar espumas viscoelásticas de baja resiliencia, el peso equivalente puede ser de al menos 225, hasta aproximadamente 500, con preferencia, de hasta aproximadamente 400 y, con mayor preferencia, de hasta aproximadamente 350.

Entre los materiales de utilidad del componente a) se encuentran los poliéter-poliolios, poliéster-poliolios, polímeros de acrilato hidroxifuncionales y copolímeros tales como polímeros y copolímeros de hidroxietilmetacrilato o hidroxietilacrilato, polibutadienos terminados con hidroxilo, polisiloxanos que están terminados con grupos hidroxilo (tales como silanol o grupos hidroxialquilo) y similares. Generalmente se prefieren los poliéter-poliolios, sobre la base de su excelente rendimiento, gran disponibilidad y bajo costo. Los poliéter-poliolios preferidos son los polímeros de óxido de propileno y copolímeros aleatorios y de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno. Un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno puede contener hasta un 20 % en peso aproximadamente de unidades oxietileno.

Uno o más de compuestos reactivos de isocianato del componente a) pueden contener una fase polimérica dispersa. La fase polimérica dispersa puede estar formada por partículas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados (de los cuales los copolímeros de estireno, acrilonitrilo y estireno-acrilonitrilo son de particular interés), partículas de poliurea o partículas de poliuretano. La fase dispersa puede constituir entre el 5 y el 60 % en peso del peso total de los compuestos del componente a).

El componente b) es un compuesto de silano hidrolizable (o una mezcla de dos o más de ellos). El compuesto de silano hidrolizable, con preferencia, tiene un peso molecular de al menos 250, con mayor preferencia, de al menos 500. Su peso molecular puede ser de tanto como 6000 o más, aunque con preferencia no supera un valor de 3000 o no es mayor que 2000. Los silanos hidrolizables cuyos pesos moleculares varían de 250 a 3000, en especial, de 500 a 2000, tienden a presentar viscosidades favorables. El compuesto de silano hidrolizable puede tener una temperatura de ebullición de al menos 100 °C y, con mayor preferencia, de al menos 160 °C (a una presión de una atmósfera).

El compuesto del componente b) contiene al menos un grupo de silano hidrolizable por molécula y también tiene uno o más grupos hidroxilo. El compuesto puede contener dos o más grupos de silano hidrolizable por molécula.

A los fines de esta invención, un grupo de silano hidrolizable adopta la forma de  $-\text{Si}(\text{O}-\text{R})_x$ , en la que x varía entre 1 y 3, con preferencia, entre 2 o 3, y R es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. R puede ser, por ejemplo, alquilo inferior (tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo y similares), un grupo cicloalquilo o

grupo cicloalquilo sustituido con alquilo, tales como ciclohexilo, alquilo sustituido con arilo tales como bencilo o fenilo o fenilo sustituido con alquilo. Las valencias del átomo de Si que no están unidas a un grupo O-R están unidas a una cadena de poliéter.

5 El compuesto de silano hidrolizable contiene al menos un hidroxilo reactivo de isocianato. Puede contener dos o más de estos grupos, hasta tantos como ocho o más. Los compuestos preferidos de silano hidrolizable contienen hasta tres grupos hidroxilo y los compuestos de silano hidrolizable que más se prefieren contienen uno o dos, en especial, solo uno de tales grupos.

10 Los grupos reactivos de isocianato del compuesto de silano hidrolizable pueden estar unidos directamente a los átomos de silicio (tales como, por ejemplo, grupos silanol) o, con preferencia, a átomos de carbono (tales como grupos hidroxialquilo y aminoalquilo).

Algunos compuestos de silano hidrolizable adecuados que también contienen grupos reactivos de isocianato pueden estar representados por la estructura I:



15 en la que cada Z es, de manera independiente, un grupo hidroxilo, y es un número variable entre 1 y 8, con preferencia, entre 1 y 3, con mayor preferencia, entre 1 y 2 y, con mayor preferencia todavía, 1; A es un grupo de enlace; q es al menos uno, y R y x are son tales como se definieron anteriormente. En la estructura I, R con preferencia es un alquilo inferior como se describió anteriormente y x, con preferencia es 2 o 3; q es, con preferencia 1, 2 o 3 y, con mayor preferencia, 1. Preferiblemente, A se selecciona de modo tal que el compuesto de silano hidrolizable sea soluble en el o los compuestos del componente a), a las proporciones relativas presentes en la mezcla de reacción. A es una cadena de poliéter lineal o ramificada.

20 Los compuestos de silano hidrolizable son poliéter- monoles o polioles (con preferencia, monoles) que se substituyen con al menos un (por excelencia, exactamente con un) grupo de silano hidrolizable. La cadena de poliéter en dichos compuestos de silano hidrolizable preferidos con preferencia es un polímero de óxido de propileno, un óxido de etileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, que tenga un peso de 250 a 3000, con preferencia, de 500 a 2000. Los compuestos de silano hidrolizable de este tipo pueden prepararse polimerizando uno o más óxidos de alquilenos en un iniciador que contiene al menos un grupo alqueno y uno o más grupos oxialquilables tales como hidroxilo, grupos amino primarios o amino secundarios. Esto produce un poliéter insaturado. El o los grupos alqueno luego se hacen reaccionar con un silano que tiene la forma:



30 en la que R y x son tales como se definieron anteriormente, y 1 es 0, 1 o 2, de manera tal que  $1 + x$  sea igual a 3.

El componente b) está presente en una cantidad de entre 1 y 100, con preferencia, de entre 5 y 50, con mayor preferencia, de entre 5 y 25 y, con mayor preferencia, de entre 5 y 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente a).

35 El componente d) es un poliisocianato orgánico que tiene un promedio de 1,8 o más grupos isocianato por molécula. La funcionalidad isocianato, con preferencia, varía entre aproximadamente 1,9 y 4 y, con mayor preferencia, entre 1,9 y 3,5 y en especial, entre 1,9 y 2,5. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Los poliisocianatos aromáticos generalmente resultan preferidos por el costo, la disponibilidad y las propiedades impartidas al producto poliuretano. Los poliisocianatos ejemplares incluyen, por ejemplo, m-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluen-diisocianato (TDI), los diversos isómeros de difenilmetandiisocianato (MDI), hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de hexahidrotolueno, MDI hidrogenado ( $H_{12}$  MDI), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano-triisocianato, polifenilisocianatos de polimetileno, polimetileno-polifenilisocianatos hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetil-difenilmetano-2,2',5,5'-tetraaisocianato. Los poliisocianatos preferidos incluyen MDI y derivados de MDI, tales como productos MDI "líquidos" modificados con biuret y MDI poliméricos, así como también, las mezclas de los 2,4- y 2,6-isómeros de TDI.

45 El isocianato orgánico está presente en una cantidad tal como para proporcionar un índice de isocianato de 70 a 150. El índice de isocianato es 100 veces la relación de los grupos isocianato a los grupos reactivos de isocianato en la mezcla de reacción. Un índice de isocianato preferido varía de 80 a 125, un índice de isocianato que se prefiere más varía entre 85 y 115 y un índice de isocianato que se prefiere más todavía varía de 90 a 110. Una ventaja de la invención reside en que a menudo se obtienen excelentes propiedades TTE, incluso a índices un tanto bajos (tales como variables entre 85 y 100 o entre 90 y 100).

55 La formulación de la espuma incluye agua. Se cree que el agua desempeña al menos dos roles en el procedimiento de formación de espuma. Una porción del agua reacciona con grupos isocianato de la manera normal para producir enlaces de urea y generar el dióxido de carbono que funciona como gas impelente. Además, una porción del agua puede reaccionar con los grupos de silano hidrolizable, produciendo un silanol, que puede reaccionar con otro grupo

de silano hidrolizable para formar un enlace de siloxano. Una parte de los grupos de silano hidrolizable o todos ellos pueden reaccionar, de manera alternativa o adicional, con el agua de la atmósfera u otra humedad ambiental de una manera similar, después de que se ha completado el curado inicial de la espuma.

5 El agua se provee en la mezcla de reacción para que reaccione con más de los grupos isocianato y generar gas impelente de dióxido de carbono. Cuando el agua es el único agente de soplado, la cantidad total de agua puede variar entre aproximadamente 1,5 y alrededor de 7 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente a). Una cantidad más preferida varía entre aproximadamente 1,5 y alrededor de 5 partes, una cantidad más preferida todavía varía entre aproximadamente 2 y alrededor de 3,5 partes y una cantidad más preferida todavía varía entre aproximadamente 2 y 3 partes en peso de agua por cada 100 partes en peso del componente a).

10 En la mayoría de los casos, se prefiere incluir agua adicional en la mezcla de reacción, además de la cantidad necesaria para insuflar la espuma hasta llegar a la densidad deseada, para realizar reacciones de entrecruzamiento con los grupos de silano hidrolizable. En general, se prefiere que el componente b) provea más de medio mol de agua por mol de grupos de silano hidrolizable, además de lo que se necesita para insuflar la espuma hasta alcanzar la densidad deseada. Típicamente, basta con un valor variable entre aproximadamente 0,02 y 0,5 partes adicionales en peso de agua por cada 100 partes en peso del componente a). Las cantidades de agua que superen este intervalo pueden tender a producir espumas que tienen mayores pérdidas por histéresis.

En realizaciones alternativas, no hay agua adicional presente en la formulación de la espuma. En tales casos, los grupos de silano hidrolizable pueden reaccionar con la humedad ambiental para formar entrecruzamientos secundarios. La espuma curada también se puede mojar para obtener entrecruzamientos secundarios.

20 Puede haber agentes sopladores auxiliares presentes, además del agua. Si tal agente de soplado auxiliar está presente, pueden usarse cantidades de agua un tanto menores que las que se han descrito con anterioridad. Los ejemplos de agentes sopladores auxiliares incluyen los de tipo químico (exotérmicos), tales como diversos compuestos carbamato y azo, así como también, los de tipo físico (endotérmicos), tales como diversos hidrocarburos de bajo punto de ebullición, fluorocarburos, hidrofluorocarburos, hidrofluoroclorocarburos y similares.

25 Por lo general, conviene proveer el suficiente agente de soplado (ya sea agua sola o agua más uno o más agentes sopladores auxiliares) para obtener una densidad de espuma de 20 a 100 kg/m<sup>3</sup>, con preferencia, de 28 a 80 kg/m<sup>3</sup>.

30 La mezcla de reacción, con preferencia, contiene al menos un catalizador para la reacción de agua y/o grupos de alcohol con un grupo isocianato (es decir, un "catalizador de uretano"). Un tipo preferido de catalizador de uretano es un catalizador de amina terciaria. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butandiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etandil)bis, trietilendiamina, pentametil-dietilen-triamina, dimetil-ciclohexil-amina, N-cetil-N,N-dimetilamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-aminometilo N-metilo etanol amina, N, N, N'-trimetil-N'-hidroxietilo bis(aminoetil) éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)amino-etoxi etanol, N, N, N', N'-tetrametil-hexan-diamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undecen-7, N,N-dimorfolinodietiléter, N-metilimidazol, dimetil-aminopropil-dipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilamino-bis(propilamina), (dimetil(aminoetoxietil))((dimetil-amin)etil)éter, tris(dimetilamin-propil)amina, dicitlohexil-metilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilen-piperidina y metil-hidroxiethyl-piperazina.

40 El catalizador de amina terciaria puede ser un catalizador de bajo nivel de emisiones que contenga, además de un grupo amino terciario como mínimo, al menos un grupo reactivo de isocianato, tales como un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario.

La formulación de la espuma puede contener uno o más de otros catalizadores de uretano para la reacción de agua o alcoholes con un grupo isocianato, en lugar o además del catalizador de amina terciaria antes citado. Estos otros catalizadores de uretano adecuados incluyen, por ejemplo, los siguientes:

45 fosfinas terciarias, tales como trialquilfosfinas y dialquilbencilfosfinas;

quelatos de diversos metales, tales como los que se pueden obtener a partir de acetilacetona, benzoiacetona, trifluoroacetil-acetona, acetoacetato de etilo y similares, con metales, tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni;

50 sales de metales ácidos de ácidos fuertes, tales como el cloruro férrico, cloruro estánico, cloruro estañoso, triclorigenato de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto;

bases fuertes, tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos;

alcoholatos y fenolatos de diversos metales, tales como Ti(OR)<sub>4</sub>, Sn(OR)<sub>4</sub> y Al(OR)<sub>3</sub>, donde R es alquilo o arilo y los productos de reacción de los alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialquilamino)alcoholes;

sales de metales alcalinotérreos, carboxilato de Bi, Pb, Sn o Al y

compuestos de estaño tetravalentes y compuestos de bismuto, antimonio o arsénico trivalentes o pentavalentes.

De particular interés resultan los carboxilatos de estaño y los compuestos de estaño tetravalente. Los ejemplos de los mismos incluyen octoato estañoso, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, dimercáptido de estaño dibutílico, dialquilmercapto-ácidos de estaño dibutílico, óxido de estaño dibutílico, dimercáptido de estaño dibutílico, diisooctilmercaptoacetato de estaño dibutílico y similares.

Los catalizadores de uretano, por lo general, se emplean en pocas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total usada de catalizador puede variar de 0,0015 a 5, con preferencia, de 0,01 a 1 partes en peso por cada 100 partes en peso de poliol o mezcla de polioles. Los catalizadores metálicos, por lo general, se emplean en cantidades que rondan el extremo inferior de estos intervalos.

La mezcla de reacción también puede contener uno o más catalizadores para la reacción de los grupos de silano hidrolizable hacia el agua y/o los grupos silanol ("catalizadores entrecruzadores de silano"). Los ejemplos de estos catalizadores incluyen ácidos de Bronsted, en especial los que tienen un pKa de 1 o menos; diversos Ácidos de Lewis, varios quelatos metálicos, tales como dialquiltinacetilactonatos, diversos catalizadores de amina terciaria, aminas terciarias bloqueadas con ácido, tioles y similares. Se observa que ciertos materiales son catalizadores eficaces para la reacción de agua o alcohol/isocianato y para las reacciones de silano hidrolizable/agua o silanol. En dichos casos, es posible usar un solo catalizador para realizar ambas funciones.

Los ejemplos específicos de catalizadores para la reacción de grupos de silano hidrolizable hacia el agua y/o los grupos silanol incluyen acetilacetato de estaño dibutílico, ácido dodecibencen-sulfónico y similares.

Los catalizadores para la reacción de los grupos de silano hidrolizable hacia el agua y/o silanoles pueden usarse en cantidades pequeñas, tales como entre 0,001 y 0.25 partes por cada 100 partes del componente a). En ciertos casos, en especial cuando el catalizador entrecruzador de silano es o incluye un ácido de Bronsted, el catalizador entrecruzador de silano puede desactivar parcialmente un catalizador de amina terciaria de uretano si se emplea en cantidades demasiado grandes. Por tanto, generalmente se evitan las grandes cantidades de catalizadores de ácido de Bronsted, y puede ser conveniente ajustar el nivel de catalizador de amina terciaria de uretano en aquellos casos en los que está presente un catalizador entrecruzador de silano de ácido de Bronsted.

La mezcla de reacción puede contener uno o más entrecruzadores, por lo cual debe entenderse que son compuestos que contienen más de dos grupos reactivos de isocianato/molécula y tienen un peso equivalente por grupo isocianato de hasta 125 (tales como de 30 a 125 o de 30 a 75). Los grupos reactivos de isocianato, con preferencia, son alcohol alifático, grupos de amina primaria o amina secundaria, prefiriéndose particularmente los grupos de alcohol alifático. Los entrecruzadores generalmente se emplean en cantidades pequeñas, tales como de hasta 10 partes, en especial, hasta 2 partes, con mayor preferencia, de 0,25 a 1 parte en peso por cada 100 partes en peso del componente a), si es que están presentes. Los ejemplos de entrecruzadores incluyen glicerina; trimetilolpropano; trietanolamina; dietanolamina y similares. La trietanolamina y dietanolamina son entrecruzadores especialmente preferidos.

La mezcla de reacción puede contener uno o más extensores de cadena. Un extensor de cadena es un material que tiene exactamente dos grupos reactivos de isocianato/molécula, y un peso equivalente por grupo reactivo de isocianato de entre aproximadamente 30 y alrededor de 125, con preferencia, de entre 30 y 75. Los extensores de cadena adecuados incluyen glicoles de alquileo, tales como, etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, y similares; glicoléteres, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares; y ciclohexan-dimetanol. Los extensores de cadena pueden omitirse de la mezcla de reacción. Si están presentes, en ciertas realizaciones lo están en cantidades pequeñas, tales como hasta 3 partes o hasta 2 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente a). Por ejemplo, los extensores de cadena pueden estar presentes en una cantidad variable de 0,1 a 5, con preferencia, de 0,25 a 3 partes, con mayor preferencia todavía, de 0,25 a 2 partes en peso por cada 100 partes en peso el componente a).

Una mezcla de reacción, con preferencia, incluye al menos un tensioactivo para ayudar a estabilizar la espuma a medida que se expande y cura. Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes, tales como los preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas y polietilenglicol-éteres de alcoholes de cadena larga. Los tensioactivos iónicos, tales como las sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido de alquilo de cadena larga, ésteres sulfónicos de alquilo y ácidos arilsulfónicos de alquilo también puede usarse. Se prefieren los tensioactivos preparados por la adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a propilenglicol, como lo son las organosiliconas sólidas o líquidas. Los ejemplos de organotensioactivos de silicona de utilidad incluyen los copolímeros de polisiloxano/poliéter comercialmente disponibles, tales como los tensioactivos Tegostab (marca de Goldschmidt Chemical Corp.) B-8462 y B-8404, DC-198 y DC-5043, comercializados por Dow Corning y el tensioactivo Nixax™ 627 de OSi Specialties. Se prefieren más las organosiliconas líquidas no hidrolizables, y se prefieren los tensioactivos de bajo contenido de VOC. El tensioactivo, por lo general, está presente en una cantidad de 0,0015 a 1 partes en peso por cada 100 partes en peso poliol o poliol mezcla.

Las formulaciones de espuma flexible pueden contener un abridor de celdas. Los abridores de celdas incluyen

5 poliéter-poliol que tienen de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula, un peso equivalente de hidroxilo variable entre 1000 y 12.000. Entre los abridores de celdas adecuados se encuentran los polímeros o copolímeros de óxido de etileno que tienen un contenido de oxietileno de 30 % o más, más típicamente, variable de 50 a 100 %. Otra clase útil de abridores de celdas incluye polímeros y copolímeros de óxido de butileno tal como se describe en el documento de patente de los EE. UU. con el número USP 4.596.665.

Es posible incluir diversos componentes adicionales en la mezcla de reacción. Estos incluyen, por ejemplo, tensioactivos, plastificantes, cargas, colorantes, conservantes, esmascarantes del olor, pirorretardantes, biocidas, antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes antiestática, agentes tixotrópicos y abridores de celdas.

10 La espuma se prepara combinando los ingredientes de la mezcla de reacción y curándolos. El curado puede llevarse a cabo es una reacción de una etapa, mezclando los componentes a), b), c) y d) (así como también, cualquier entrecruzador y/o extensor de la cadena, que se pueda usar) y permitirles reaccionar todos de una vez. De una manera alternativa, los componentes a) o b) en forma total o parcial o ambos pueden hacerse reaccionar previamente con el poliisocianato (el componente d)), en ausencia de agua si el componente b) está presente, para formar un prepolímero o cuasipolímero terminado con isocianato. Este prepolímero o cuasipolímero se vuelve a curar luego por reacción con agua o una mezcla de agua con (1) cualquier porción remanente de los componentes 15 a) y/o b), (2) un entrecruzador y/o extensor de cadena o una combinación de (1) y (2) para producir la espuma.

En ciertas realizaciones, el prepolímero o cuasipolímero se forma haciendo reaccionar previamente todo el componente b) o una porción de él con el poliisocianato (el componente d)), y el prepolímero o cuasipolímero luego se vuelve a curar por reacción con una mezcla de agua y el componente a) o una mezcla de agua y el componente 20 a) y (1) cualquier porción remanente de b), (2) un entrecruzador y/o extensor de cadena, o ambos (1) y (2) para producir la espuma. Por ejemplo, es posible hacer reaccionar previamente de 10 a 25 partes del componente b) con 100 partes en peso del o de los compuestos de poliisocianato orgánico para formar el prepolímero o cuasipolímero terminado con isocianato.

También es posible hacer reaccionar previamente el poliisocianato (el componente d)) con un extensor de cadena y/o entrecruzador para formar un prepolímero o cuasipolímero que luego se hace reaccionar con los componentes a) 25 y b) en presencia del componente c).

Una ventaja de la invención reside en que el paso de curado, por lo general, se puede llevar a cabo usando un equipo y métodos que son adecuados para producir las espumas de poliuretano convencionales.

30 La reacción para la formación de espuma puede llevarse a cabo en lo que se denomina procedimiento *slabstock* [de bloques de espuma] o mediante diversos procedimientos de moldeo. En un procedimiento *slabstock*, los componentes se mezclan y vierten en una cubeta u otra región en la que la formulación reacciona, se expande libremente o bajo una restricción mínima (por ejemplo, la que puede aplicarse debido al peso de una lámina o película de recubrimiento), en al menos una dirección, y se cura. Los procedimientos de *slabstock*, por lo general, se manejan de manera continua a escalas comerciales.

35 En un procedimiento *slabstock*, los diversos componentes de la mezcla de reacción se introducen individualmente o en varias subcombinaciones en un cabezal de mezcla, donde se mezclan y dispensan. Las temperaturas del componente, por lo general, se ubican en el intervalo variable entre 15 y 35 °C antes de mezclar, pero pueden ser mayores o menores. La mezcla dispensada, por lo general, se expande y cura sin calor aplicado.

40 En un procedimiento *slabstock*, el componente b) puede incorporarse en la mezcla de reacción de diversas maneras. Se puede suministrar al cabezal de mezcla como una corriente separada o puede mezclarse previamente con uno o más de otros componentes, tales como el componente a), con una corriente de tensioactivos o con un corriente de catalizadores para producir un componente de polioliol formulado. Todo el componente b) o parte de él, se puede formar como un prepolímero o cuasipolímero y se introduce en la mezcla de reacción de esa manera.

45 También es posible producir la espuma en un procedimiento de moldeo, introduciendo la mezcla de reacción en un molde cerrado, donde se expande y cura. En un procedimiento de moldeo, lo común es mezclar el componente b) con el componente a), el o los agentes sopladores y otros componentes (excepto, el poliisocianato) para formar una corriente de polioliol formulada que se mezcla con el poliisocianato inmediatamente antes de llenar el molde. También es posible llevar los ingredientes de la mezcla de reacción a un cabezal de mezcla individualmente o en diversas otras subcombinaciones, donde se mezclan y dispensan en el molde. Las temperaturas de los 50 componentes en un procedimiento de moldeo pueden variar, por ejemplo, entre 10 y 60 °C en el momento en que se juntan para formar la mezcla de reacción. El molde puede calentarse para provocar el curado. Por ejemplo, el molde puede precalentarse a una temperatura, por ejemplo, de 40 a 100 °C, con preferencia, de 50 a 80 °C, antes de la introducción de la mezcla de reacción. De manera alternativa o adicional, el molde lleno se puede calentar para impulsar el curado, una vez más, con preferencia, a una temperatura de 40 a 100 °C y, con mayor preferencia, de 50 55 a 80 °C. La mezcla de reacción se cura en el molde hasta que se haya expandido para llenar el molde, y hasta que la espuma resultante haya desarrollado la suficiente resistencia física para permitir el desmoldeo sin distorsión ni daños permanentes.

Aunque la invención no se limita a ninguna teoría, se cree que el compuesto de silano hidrolizable provee un

mecanismo de entrecruzamiento secundario que conduce a la mejora de una o más de las propiedades TTE. En las espumas de alta resiliencia, esta ventaja a menudo se observa sin que se produzca un efecto adverso significativo sobre la pérdida por histéresis. Esta reacción de entrecruzamiento secundario puede proceder con mayor lentitud que la reacción del agua y el o los polioles con el poliisocianato. En las realizaciones preferidas, donde el compuesto de silano hidrolizable contiene uno o más grupos reactivos de isocianato, se cree que los grupos reactivos de isocianato del compuesto de silano hidrolizable reaccionan con el o los grupos isocianato antes de que los grupos de silano hidrolizable puedan reaccionar con agua y se entrecrucen. Esto permite que el o los compuestos de silano hidrolizable se unan en la estructura de polímeros de la espuma durante el curado principal, mientras se introducen grupos de silano hidrolizable que pueden entrecruzarse en la estructura de polímeros después. Se cree que una cantidad significativa de grupos de silano hidrolizable participan en estas reacciones de entrecruzamiento durante el curado inicial de la espuma; sin embargo, algunos de los grupos de silano hidrolizable pueden permanecer libres para reaccionar en algún momento posterior, como por ejemplo, durante el post-curado, por ejemplo, o con agua atmosférica después de las condiciones de humedad. Puede producirse algún entrecruzamiento secundario incluso en condiciones ambientales. La capacidad de que se produzcan reacciones de entrecruzamiento puede justificar las excelentes deformaciones permanentes por compresión en el envejecimiento en condiciones de humedad que se observan con esta invención.

La espuma de poliuretano preparada de acuerdo con la invención puede tener una densidad variable de 20 a 100 kg/m<sup>3</sup>, con preferencia, de 28 a 80 kg/m<sup>3</sup>. Las densidades de la espuma, por lo general, se seleccionan dentro de estos intervalos más amplios, para reflejar las demandas de aplicaciones específicas de uso final. Por ejemplo, la espuma para aplicaciones de artículos de cama y muebles tiende a presentar una densidad que se aproxima al extremo inferior de estos intervalos, tales como, desde 20 o desde 28 kg/m<sup>3</sup> hasta 54 kg/m<sup>3</sup> o hasta 48 kg/m<sup>3</sup>. La espuma para asientos de automotores tiene una densidad que varía desde 40 kg/m<sup>3</sup> hasta 100 kg/m<sup>3</sup> o hasta 80 kg/m<sup>3</sup>. La densidad de la espuma se mide convenientemente de acuerdo con la prueba A de la norma ASTM D3574.

La resistencia al desgarro de la espuma se mide convenientemente de acuerdo con la norma DIN 53356. La resistencia a la tracción y el alargamiento se miden según la norma ISO 1798. Típicamente, al menos uno de estos valores se incrementa con esta invención sin perder los demás, o con una pérdida despreciable de ellos, con relación a una espuma similar hecha a una densidad equivalente e índice equivalente del isocianato usando los mismos materiales de partida, excepto por la ausencia del compuesto de silano hidrolizable. A menudo, la espuma producida de acuerdo con la invención exhibe un incremento en la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro o tanto la resistencia a la tracción como la resistencia al desgarro, sin más pérdida en el alargamiento o con una pérdida despreciable (si es que se produce). Las espumas de la invención a veces denotan un incremento en las tres propiedades: resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y alargamiento.

En especial, la invención es útil para producir la espuma de poliuretano caracterizada porque tiene una alta resiliencia y baja pérdida por histéresis. La alta resiliencia se indica con un rebote del balón de al menos el 60 %, con preferencia, de al menos 75 %, en una prueba de rebote del balón, tal como la prueba H de la norma ASTM D3574. La baja pérdida por histéresis se indica por una pérdida de energía de no más que el 25 %, con preferencia, de no más que el 19 % y, con mayor preferencia, de no más que el 15 % en un análisis de esfuerzo compresivo mecánico-tensión, tal como la prueba C de la norma ASTM D3574. La pérdida por histéresis se determina comprimiendo de manera reiterada la espuma al 60 % de su espesor original, seguido por la liberación de la fuerza compresiva. Las mediciones se hacen en el quinto ciclo. La energía requerida para comprimir la espuma en todo el intervalo variable de 100 % a 60 % del espesor original de la espuma se mide a medida que la espuma se comprime (la energía compresiva), y se vuelve a medir a medida que la fuerza compresiva se libera (la energía de retorno). La pérdida por histéresis es del 100 % veces (energía compresiva - energía de retorno)/energía compresiva.

La espuma de alta resiliencia, de baja pérdida por histéresis de la invención también tiende a exhibir bajas deformaciones permanentes por compresión. La deformación remanente por compresión a una compresión del 50 % puede medirse de acuerdo con la norma ISO 1856. La espuma de la invención a menudo denota una deformación remanente por compresión del 10 % o menos, cuando se mide de conformidad con esta prueba. La espuma de la invención a menudo rinde especialmente bien, en las pruebas de deformación remanente por compresión en el envejecimiento en condiciones de humedad, tales como, por ejemplo, después de acondicionar las muestras de espuma a 90 °C, 100 % de humedad relativa durante 200 horas. Asombrosamente, la invención provee una espuma que tiene una excelente deformación remanente por compresión en el envejecimiento en condiciones de humedad, aun cuando la espuma se fabrica usando uno o más catalizadores de amina de bajo nivel de emisiones, que contienen grupos reactivos de isocianato y, por tanto, que reaccionaron para convertirse en la estructura de polímeros formar parte de ella. La invención, por tanto, provee un modo en el cual se subsana al menos parcialmente el problema de la escasa deformación remanente por compresión en el envejecimiento en condiciones de humedad (y otra pérdida de las propiedades en el envejecimiento en condiciones de humedad), que a veces se asocian con el uso de estos catalizadores de bajo nivel de emisiones.

La espuma fabricada de acuerdo con la invención es útil en una variedad de aplicaciones de envasado y almohadillado, tales como en colchones y otros artículos de cama, asientos para el hogar y la oficina, tales como sillas tapizadas, sillones, divanes, sofás de varios cuerpos y similares; asientos para vehículos, tales como para automóviles, camiones, trenes, barcos de pasajeros y vehículos aeroespaciales; dispositivos de flotación; diversos tipos de relleno y almohadillado para envases y similares.

Los siguientes ejemplos se proveen para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y los porcentajes están en peso salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-4 y muestras comparativas A y B

5 Las espumas de poliuretano se fabrican con los ingredientes enumerados en la tabla 1, ilustrada a continuación. En cada caso, todos los ingredientes —con excepción del poliisocianato— se mezclan entre sí, en una mezcladora de laboratorio a alta velocidad, durante un minuto aproximadamente. La viscosidad a 25 °C de esta mezcla reactiva de isocianato formulada se mide en los casos de la muestra comparativa A y el ejemplo 2. El poliisocianato luego se incorpora por mezcla, durante alrededor de 5 segundos, y la mezcla de reacción se vierte después en un molde de 54 °C, donde se cura durante 6 minutos y después se desmolda.

10 Tabla 1

Ingrediente	Partes en peso					
	Muestra comp. A	Muestra comp. B	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Poliol A <sup>1</sup>	97	87	87	87	87	87
Abridor de celdas <sup>2</sup>	3	3	3	3	3	3
Compuesto hidrolizable A <sup>3</sup>	0	0	10	10	10	10
Poliéter monol <sup>4</sup>	0	10	0	0	0	0
Dietanolamina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	2,5	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Tensioactivo de silicona <sup>5</sup>	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Catalizador de amina A de bajo nivel de emisiones <sup>6</sup>	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Catalizador de amina B de bajo nivel de emisiones <sup>7</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ácido dodecibencen-sulfónico	0	0	0,01	0,05	0	0
Diacetilacetato de estaño dibutílico	0	0	0	0	0,01	0,05
Poliisocianato A <sup>8</sup>	46,7(índice 100)	48,9(índice 97)	48,9(índice 100)	48,9(índice 100)	48,9(índice 100)	48,9(índice 100)

15 <sup>1</sup>Un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno, nominalmente trifuncional, con un peso molecular de 6000, con terminación de óxido de etileno al 14,5 %. <sup>2</sup>Un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional, con un peso molecular de 5000, de 22 % en peso óxido de propileno y 785 [SIC: 78 %] en peso óxido de etileno. <sup>3</sup>Un producto de reacción de metildimetoxisilano y un poli(propilenglicol) monoalil-éter de peso molecular 900. <sup>4</sup>Un poli(propilenglicol) monoaliléter de peso molecular 900. <sup>5</sup>TB8715LF, de Evonik. <sup>6</sup>Dimetilaminopropil-urea, comercializada por Air Products como Dabco NE1070. <sup>7</sup>2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol. <sup>8</sup>Una mezcla de 61 % de MDI monomérico y 39 % de MDI polimérico. El 22 % del MDI monomérico es el 2,4'-isómero.

20 Las espumas son preacondicionadas para las pruebas de las propiedades físicas, calentando a una temperatura de 90 °C en aire que se hace circular mecánicamente durante 24 horas. Las propiedades de la espuma luego se miden de la siguiente manera: el 50 % de deformación remanente por compresión se mide según la norma ISO 1856. La densidad de espuma se mide según la prueba A de la norma ASTM D3574. La resistencia al desgarro se mide de acuerdo con la norma DIN53356. La resistencia a la tracción y el alargamiento hasta la rotura se miden según la norma ISO 1798. La depresión de la fuerza compresiva (al 40 % de compresión) se mide según un método propio basado en la prueba C de la norma ASTM D3574. La pérdida por histéresis se mide según un método propio, donde  
 25 la muestra se comprime al 60 % de su espesor original (40 % de compresión). Los resultados de estas pruebas se informan en la tabla 2.

Tabla 2

Propiedad	Muestra comp. A	Muestra comp. B	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
50 % de deformación remanente por compresión, %	3,4	4,2	4,0	3,8	5,9	5,5
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	61	62	64	66	67	64
Resistencia al desgarro, N/m (Promedio)	207	190	216	235	219	246
Resistencia al desgarro, N/m (Máx.)	217	215	239	255	242	279
Resistencia a la tracción, kPa	108	111	135	147	136	154
Alargamiento hasta la rotura, %	67	76	72	75	78	76
Deflexión de la fuerza compresiva 40 %, kPa	6,6	5,2	6,4	6,9	5,3	6,6
Pérdida por histéresis, %	14	16	15	15	14	15

5 La muestra comparativa A representa un experimento inicial. No hay silano hidrolizable presente en la formulación de la muestra comparativa A. En los ejemplos 1-4, 10 partes de poliol A se reemplazan por un peso equivalente de un monol que tiene un grupo terminal de silano hidrolizable, para producir una espuma que tiene un contenido de segmento blando constante. Se proveen 0,2 partes de agua adicionales en cada uno de los ejemplos 1 a 4, para que reaccionen con los grupos de silano hidrolizable. Además, se provee un catalizador para la reacción del grupo de silano hidrolizable con agua y/o un silanol en cada uno de los ejemplos 1 a 4.

10 En la muestra comparativa B, 10 partes de poliol A se reemplazan con un poliéter monol. Este poliéter monol no contiene grupos de silano hidrolizable u otros grupos que pueden intervenir en reacciones de entrecruzamiento secundario en las condiciones de curado.

15 Al comparar primero los resultados de las muestras comparativas A y B, se observa el efecto de añadir un reactivo monofuncional en la formulación de la espuma. La resistencia a la tracción en esencia no cambia cuando se ajusta para la densidad de espuma, en tanto que el alargamiento aumenta y la resistencia al desgarro se reduce sensiblemente. Se espera que haya cambios en la resistencia al desgarro y alargamiento debido a la menor densidad de entrecruzamiento y/o a una mayor cantidad de defectos en la cadena polimérica que se producen cuando los reactivos monofuncionales se introducen en la formulación de la espuma. La pérdida de deflexión de la fuerza compresiva de la muestra comparativa A a la muestra comparativa B también es indicativa de una menor densidad de entrecruzamiento y/o una mayor cantidad de defectos en la cadena polimérica debidas a la inclusión del monol en la formulación.

20 En los ejemplos 1 y 3, las resistencias a la tracción son mayores que para la muestra comparativa A, aun cuando se ajustan por la densidad de espuma, y las elongaciones también son mayores. La resistencia al desgarro es aproximadamente equivalente cuando se ajusta por la densidad de la espuma. Todos estos valores son significativamente mayores que los de la muestra comparativa B. Estos resultados indican que ha tenido lugar el entrecruzamiento secundario en las espumas del ejemplo 1 y del ejemplo 3. Pese a que el compuesto de silano hidrolizable reacciona solo monofuncionalmente con los isocianatos, los resultados de las propiedades físicas no indican que la densidad por entrecruzamiento se reduzca y/o los defectos en la cadena polimérica han aumentado con relación a la muestra comparativa A (como es el caso con la muestra comparativa B). Esto sugiere que al menos algunos grupos de silano hidrolizable han formado entrecruzamientos.

30 Los ejemplos 2 y 4 exhiben una resistencia al desgarro y una resistencia a la tracción marcadamente mayores en comparación con la muestra comparativa A, incluso después de ajustar esos valores por la densidad de espuma. El alargamiento aumenta al mismo tiempo, en tanto que la pérdida por histéresis y la deflexión de la fuerza compresiva se mantienen esencialmente sin cambios. Estos resultados indican que se ha producido una mayor cantidad de entrecruzamiento secundario en estas espumas, presumiblemente debido al efecto de usar una mayor cantidad de catalizador para las reacciones de entrecruzamiento del silano hidrolizable.

40 La viscosidad de la mezcla reactiva de isocianato formulada usada para producir el ejemplo comparativo A es de 1278 cPs. La de la mezcla reactiva del isocianato usada para producir el ejemplo 2 es de solo 1002 cPs, una reducción del 21 % debido a la inclusión del compuesto de silano hidrolizable. Esta reducción de viscosidad se logra sin perder las propiedades; de hecho, mejoran todas ellas: la deformación remanente por compresión, la capacidad de soporte de carga, la resistencia a la tracción, el alargamiento y la resistencia al desgarro.

Ejemplos 5-6 y muestra comparativa C

5 Las espumas de poliuretano se fabrican a partir de los ingredientes enumerados en la siguiente tabla 3. En cada caso, todos los ingredientes —excepto el poliisocianato— se mezclan entre sí para formar una mezcla reactiva de isocianato formulada. La mezcla reactiva de isocianato formulada y el poliisocianato se procesan en una máquina de alta presión Canon A 60 HP, equipada con un cabezal de mezcla de 18 mm de diámetro, y se distribuyen en moldes de aluminio. Las temperaturas del componente son de 25 °C. La temperatura del molde es de 45-55 °C. El tiempo para desmoldar es de 5 minutos.

Tabla 3

Ingrediente	Partes en peso		
	Muestra comp. C	5	6
Poliol A <sup>1</sup>	92,7	82,15	82,15
Abridor de celdas <sup>2</sup>	3,0	3,0	3,0
Compuesto hidrolizable A <sup>3</sup>	0	10	10
Dietanolamina	0,5	0,5	0,5
Agua	2,5	3,0	3,0
Tensioactivo de silicona <sup>4</sup>	0,45	0,45	0,45
Catalizador de amina A de bajo nivel de emisiones <sup>5</sup>	0,1	0,1	0,1
Catalizador de amina B de bajo nivel de emisiones <sup>6</sup>	0,75	0,75	0,75
Ácido dodecibencen-sulfónico	0	0,05	0,1
Poliisocianato A <sup>7</sup>	Índice 85	Índice 85	Índice 85
<sup>1-3</sup> Véanse las notas 1-3, de la tabla 1. <sup>4-7</sup> Véanse las notas 5-8, de la tabla 1.			

10 Los especímenes de prueba de cada una de las muestras comparativas C y de los ejemplos 5 y 6 se preacondicionan calentando a una temperatura de 90 °C, utilizando aire que se hace circular mecánicamente durante 24 horas. La densidad de la espuma, la pérdida por histéresis, la resiliencia, la deformación remanente por compresión, el 40 % de deflexión de la fuerza compresiva (CFD, del inglés *compressive force deflection*) y las propiedades TTE se miden de la misma manera que para los ejemplos anteriores. Unos especímenes envejecidos en condiciones de humedad de cada una de las muestras comparativas C y de los ejemplos 5 y 6 se preacondicionan de la misma manera, y luego se envejecen en condiciones de humedad durante 200 horas a 90 °C y 100 % de humedad relativa. Los especímenes envejecidos en condiciones de humedad luego se reacondicionan por calentamiento durante 24 horas a 70 °C, usando aire que se hace circular mecánicamente. La deflexión de la fuerza compresiva, la resistencia a la tracción y el alargamiento se miden en las muestras reacondicionadas igual que antes. Los resultados de estas pruebas se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

Propiedad	Muestra comp. C	Ej. 5	Ej. 6
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	63	62	62
Pérdida por histéresis, %	15,0	17,1	15,2
Resiliencia, %	66	62	62
50 % de deformación remanente por compresión, %	2,5	1,7	1,2
40 % de CFD, kPa	6,7	5,8	5,8
40 % de CFD, en el envejecimiento en condiciones de humedad	3,5	3,8	3,7
% de cambio en el 40 % de CFD después del envejecimiento en condiciones de	-48	-35	-37

Propiedad	Muestra comp. C	Ej. 5	Ej. 6
humedad			
Resistencia al desgarro, N/m (Máx..)	160	190	200
Resistencia a la tracción, kPa	67	89	110
Resistencia a la tracción en el envejecimiento en condiciones de humedad, kPa	59	80	84
% de cambio en la resistencia a la tracción después del envejecimiento en condiciones de humedad	-11,9	-10,1	-24
Alargamiento hasta la rotura, %	55	66	73
Alargamiento hasta la rotura en el envejecimiento en condiciones de humedad, %	56	87	89
% Cambio en el alargamiento después del envejecimiento en condiciones de humedad	+1,80	+31,8	+21,9
Deformación remanente por compresión en el envejecimiento en condiciones de humedad, %	7,8	10,2	9,7

5 Como se observa a partir de los datos de la tabla 4, se producen unas espumas con una densidad, una pérdida por histéresis y una resiliencia comparables en todos los casos. Las deformaciones permanentes por compresión son significativamente menores que con las espumas de la invención. Los valores del 40 % de CFD después del envejecimiento en condiciones de humedad son iguales o superiores en los ejemplos 5 y 6 que con la muestra comparativa C; el ejemplo 5 tiene valores de CFD significativamente mayores, tanto antes como después del envejecimiento en condiciones de humedad. Se cree que la pérdida en CFD después del envejecimiento en condiciones de humedad se debe, en parte a los catalizadores de bajo nivel de emisiones empleados en estos ciclos de ejecución. En los ejemplos 5 y 6, la pérdida se menor, debido a la presencia del compuesto de silano hidrolizable; 10 se cree que la capacidad de los grupos de silano hidrolizable para formar entrecruzamientos secundarios en condiciones de humedad compensa parcialmente los efectos de los catalizadores de bajo nivel de emisiones. Las resistencias al desgarro para los ejemplos 5 y 6 son mucho mayores que el control. Las resistencias a la tracción para las espumas de la invención después del envejecimiento en condiciones de humedad son muy significativamente mayores para los ejemplos 5 y 6. Las elongaciones son mayores para los ejemplos 5 y 6, y se 15 observa que mejoran durante el envejecimiento en condiciones de humedad.

#### Ejemplo 7 y muestra comparativa D

Un MDI polimérico que tiene un peso equivalente del isocianato de 131,5 y una funcionalidad de isocianato de 2,3 grupos isocianato/molécula se hace reaccionar con el compuesto hidrolizable A, a una relación en peso de 54,35:11 para producir un cuasiprepolímero terminado en isocianato, que tiene un peso equivalente de isocianato de 158,1. 20 En los ejemplos 7A, 7B y 7C, este cuasiprepolímero se usa como componente de poliisocianato de una formulación para una espuma de poliuretano, variando el índice de isocianato de 90 (7A) a 100 (7B) y luego a 110 (7C). Las espumas se preparan mezclando los componentes de la formulación de la espuma, vertiendo la mezcla en un recipiente abierto y dejándolos curar y elevarse libremente. La formulación de la espuma se establece en la siguiente tabla 5.

25 Las muestras comparativas D1, D2 y D3 se preparan de la misma manera, salvo que el MDI polimérico se emplea como el componente isocianato, sin reacción con el compuesto de silano hidrolizable.

La densidad (norma ASTM D3574, prueba A), la resiliencia (norma ASTM D3574, prueba H), la resistencia al desgarro (norma ASTM D3574, prueba F), la resistencia a la tracción y el alargamiento (norma ASTM D3574, prueba E) y la deflexión de la fuerza compresiva (norma ISO 3386) se miden igual que antes, con los resultados tal como se 30 indican en la tabla 5.

Tabla 5

Ingrediente	Partes en peso					
	D1*	7A	D2*	7B	D3	7C
Poliol A <sup>1</sup>	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0
Abridor de celdas <sup>2</sup>	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Dietanolamina <sup>3</sup>	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76
Agua	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04
Tensioactivo de silicona <sup>4</sup>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Trietilendiamina <sup>5</sup>	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
DAAE <sup>6</sup>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Dilaurato de estaño dibutílico	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cuasiprepolímero	0	65,36	0	72,62	0	79,88
MDI polimérico	54,35	0	60,39	0	66,43	0
Índice de isocianato	90	90	100	100	110	110
Propiedades de la espuma						
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	38	40	36	40	35	39
Resiliencia, %	58	58	56	56	51	48
Resistencia al desgarro, N/m	98	132	116	148	138	156
Resistencia a la tracción, kPa	38	42	40	53	61	76
Alargamiento, %	49	47	43	54	50	60
40 % de CFD, %	2,6	2,6	3,0	3,2	3,7	4,3
*No es un ejemplo de la invención. <sup>1-2</sup> Véanse las notas 1-2 de la tabla 1. <sup>3</sup> Solución al 85 %. <sup>4</sup> Tegostab B8681 de Evonik. <sup>5</sup> Solución al 33 %. <sup>6</sup> Bis(dimetilaminoetil)éter, solución al 70 %.						

5 Los datos de la tabla 5 muestran que la resistencia al desgarro aumenta de manera uniforme con la invención, aun después de ajustar la densidad, en especial a un índice de 90 y 100. La resistencia a la tracción también aumenta y el alargamiento es ya sea esencialmente equivalente (ejemplo 7A frente al ejemplo comparativo D1) o bien aumenta (ejemplo 7B frente al ejemplo comparativo D2 y el ejemplo 7C frente al ejemplo comparativo D3). Los resultados sugieren que el entrecruzamiento secundario de los grupos de silano hidrolizable se produce incluso cuando los grupos de silano hidrolizable están presentes en un cuasiprepolímero terminado en isocianato.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano flexible, que comprende curar en una o más etapas ingredientes que incluyen:
- 5 a) uno o más compuestos reactivos de isocianato que contienen un promedio de al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula, que no contienen grupos de silano hidrolizable y que tienen un peso equivalente por grupo reactivo de isocianato de al menos 200;
- b) entre 1 y 100 partes en peso, por cada 100 partes en peso del componente a), de un poliéter monol o poliál que tiene al menos un grupo de silano hidrolizable por molécula;
- c) un agente de soplado que incluye agua y
- 10 d) al menos un compuesto poliisocianato orgánico,
- en el que: 1) la totalidad o parte del componente a), el componente b) o ambos pueden hacerse reaccionar previamente con el o los compuestos de poliisocianato orgánico, para formar un prepolímero o cuasi-prepolímero terminado en isocianato; y 2) el compuesto de poliisocianato orgánico está presente en una cantidad suficiente para proveer un índice de isocianato variable entre 70 y 150.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el o los compuestos de silano hidrolizable tienen un peso molecular variable de 500 a 5000.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de silano hidrolizable tiene un grupo de silano hidrolizable por molécula.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el compuesto de silano hidrolizable es un poliéter monol.
- 20 5. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el agua es el único agente de soplado.
6. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que los ingredientes incluyen de 5 a 100 partes en peso del componente b) por cada 100 partes en peso del componente a).
7. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que los ingredientes incluyen al menos un catalizador para la reacción del agua o un alcohol con un grupo isocianato y al menos un catalizador para la reacción de un grupo de silano hidrolizable con agua o un silanol.
- 25 8. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que los ingredientes incluyen no más que 2 partes en peso de un entrecruzador por cada 100 partes en peso del componente a) y no más que 2 partes en peso de un extensor de cadena por cada 100 partes en peso del componente a).
9. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que la totalidad o una porción de los componentes a) o b) o ambos se hacen reaccionar previamente con el poliisocianato (el componente d)), en ausencia de agua si el componente b) está presente, para formar un prepolímero o cuasipolímero terminado con isocianato, y el prepolímero o cuasipolímero luego se vuelve a curar por reacción con agua o una mezcla de agua con (1) cualquier porción remanente de los componentes a) y/o b), (2) un entrecruzador y/o extensor de cadena, o una combinación de (1) y (2) para producir la espuma.
- 30 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la totalidad o una porción del componente b) se hace reaccionar previamente con el poliisocianato (el componente d)) en ausencia de agua, para formar un prepolímero o cuasipolímero terminado con isocianato, y el prepolímero o cuasipolímero se vuelve a curar después por reacción con una mezcla de agua y el componente a) o una mezcla de agua y el componente a) y (1) cualquier porción remanente de b), (2) un entrecruzador y/o extensor de cadena o ambos, (1) y (2), para producir la espuma.
- 40 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que los ingredientes se hacen reaccionar en una reacción de una sola etapa para producir la espuma.
12. Una espuma de poliuretano flexible fabricada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
13. La espuma de poliuretano flexible según la reivindicación 12, que exhibe una pérdida por histéresis no mayor que el 20 %.
- 45 14. La espuma de poliuretano flexible según la reivindicación 12 o 13, que tiene una densidad variable de 28 a 80 kg/m<sup>3</sup>.