

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 776**

51 Int. Cl.:

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2010 PCT/EP2010/054646**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10115958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10713200 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2417174**

54 Título: **Proceso para preparar una espuma poliuretánica flexible**

30 Prioridad:

08.04.2009 EP 09157641

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

24.10.2017

73 Titular/es:

**RECTICEL (100.0%)
Olympiadenlaan 2
1140 Brussel (Evere), BE**

72 Inventor/es:

**PARMENTIER, HANS;
VAN TITTELBOOM, PIETER;
PERSIJN, BART;
TERMONT, AN y
LEDOUX, NELE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 776 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar una espuma poliuretánica flexible

La presente invención se refiere a un proceso para preparar una espuma poliuretánica flexible. El proceso comprende la preparación de una mezcla de reacción de un componente de poliisocianato y de un componente de polioliol que comprende uno o varios poliéster polioles formados a partir de al menos un ácido graso dimérico y/o al menos un alcohol graso dimérico.

La presente invención pretende ser capaz de incluir una cantidad sustancial de carbón renovable, es decir, carbón que se origina de recursos renovables tales como plantas o animales, en diferentes tipos de espumas poliuretánicas flexibles, en particular en espumas poliuretánicas flexibles de distintas densidades. Estas espumas también deberían tener buenas propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y endurecimiento por compresión.

La mayoría de las espumas poliuretánicas flexibles se basan en la reacción de los diisocianatos con poliéter o poliéster dioles o trioles. La producción más temprana de espuma flexible de baja densidad se basaba en poliéster polioles ligeramente ramificados (adipatos de polidietileno) y TDI. Las espumas de este tipo a base de poliéster se siguen produciendo, pero más del 90% de toda la producción de espuma poliuretánica flexible se basa ahora en poliéter polioles. De hecho, una desventaja de espumas a base de poliéster es que, debido a los enlaces éster, tienden a hidrolizarse y, por consiguiente, son inaceptables para ciertos usos, por ejemplo, cuando las espumas se someten a humedad o a ambientes húmedos. Las espumas poliuretánicas a base de poliéster, en otras palabras, tienen malas propiedades de envejecimiento húmedo. Por otro lado, contrariamente a las espumas a base de poliéter, las espumas poliuretánicas a base de poliéster tienen buenas características de laminación a llama y también mejores propiedades mecánicas, por ejemplo, una mejor resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y alargamiento a la tracción.

El documento US 4 264 743 describe espumas poliuretánicas hechas de poliéster polioles hidrofóbicos, más en particular, de polioles derivados de un ácido graso dimérico. El ácido graso dimérico es un ácido dicarboxílico preparado por dimerización de un ácido graso monobásico (en general, que tiene un número de carbonos de 18) a través de enlaces covalentes de carbono-carbono, cuyo peso molecular es sólo el doble de aquel del material de partida. Debido a las propiedades hidrofóbicas de estas espumas, tienen mejores propiedades de envejecimiento húmedo en comparación con espumas convencionales a base de poliéster.

Una importante ventaja de las espumas descritas en el documento US 4 264 743 es, más aún, que tienen un alto contenido de carbón renovable, dado que el ácido dimérico usado para producir el poliéster polioliol de ácido dimérico se puede preparar a partir de fuentes naturales, más en particular, a partir de aceite vegetal. Sin embargo, un problema con estas espumas es su baja procesabilidad. Además, la densidad de la espuma se debe ajustar a aproximadamente 50 kg/m^3 . Las espumas con menores densidades tienden a mostrar divisiones internas, las espumas con mayor densidad llevan al encogimiento. Para mejorar el margen de procesamiento de la espuma, se halló que la adición de los rellenos lipofílicos como aceites minerales es de ayuda. Estos rellenos lipofílicos aumentan la permeabilidad de la espuma y, de este modo, permiten mayores densidades de espuma. Sin embargo, estos aditivos deterioran las propiedades de la espuma tales como nebulización, emisión, olor, endurecimiento por compresión y precio de coste.

Los presentes inventores realizaron ensayos a partir de los cuales parecía que, al usar un polioliol consistente enteramente en un poliéster polioliol a base de ácido dimérico, no era posible producir una espuma con una densidad de aproximadamente 42 kg/m^3 sin tener el problema de divisiones internas. Por adición de 30 partes en peso (por 100 partes en peso de poliéster polioliol) de un relleno lipofílico, fue posible producir una espuma poliuretánica sin divisiones internas y sin problemas de encogimiento, pero sólo dentro de un intervalo de densidad de entre aproximadamente 45 y 65 kg/m^3 .

Estos hallazgos también surgen de las patentes de la técnica anterior. Las espumas poliuretánicas producidas sin relleno lipofílico en los Ejemplos 1, 2 y 5 del documento US 4 264 743 tienen densidades de entre 48 y 50 kg/m^3 y las espumas producidas con 30 partes en peso de relleno lipofílico (y con 100% de polioliol derivado de ácido dimérico) tienen densidades de 48 a 62 kg/m^3 . En los Ejemplos 10 y 18, se obtuvieron mayores densidades de espuma de entre 85 y 107 kg/m^3 , pero esto con el uso de 100 a 200 partes de relleno lipofílico por 100 partes de polioliol. Más aún, el polioliol derivado de ácido dimérico usado en estos ejemplos no era un poliéster polioliol sino un poliéter polioliol. Se obtuvieron menores densidades de espuma de entre 32 , 40 y 28 kg/m^3 en los Ejemplos comparativos 1 a 3, pero esto con un poliéter o poliéster polioliol convencional.

En el documento US 5 527 834, se dan cinco ejemplos de espumas hechas con un poliéster polioliol de ácido dimérico al 100%, a saber, Ejemplos comparativos 8 a 12. Las densidades de espuma variaban de 43 a 51 kg/m^3 .

Las espumas poliuretánicas producidas en los ejemplos del documento EP 1 911 781 también se producen con un poliéster polioliol de ácido dimérico al 100%. Las espumas obtenidas deberían ser hidrofóbicas a fin de ser capaces de absorber una gran cantidad de aceite, más en particular, una cantidad de aceite que es al menos 10 veces el peso de la espuma cuando se sumerge en una mezcla de agua/aceite durante 5 minutos. Para producir las espumas, se usa una gran cantidad como agente de soplado, a saber, 5 a 7 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol, a fin de lograr una densidad de espuma de entre 5 y 40 kg/m^3 . El compuesto de isocianato usado en los ejemplos es MDI

crudo, que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2,8, de modo que las espumas producidas en estos ejemplos tienen una alta densidad de reticulación y baja flexibilidad. En los últimos ejemplos, se usa el 10% del plastificante ftalato de dioctilo. Este plastificante tiene, sin embargo, un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas de la espuma y también sobre las propiedades de nebulización/emisión. El documento EP 1 911 781 también describe otros compuestos de isocianato, que tienen una menor funcionalidad, pero estos compuestos de isocianato no se usan en los ejemplos. A pesar de que tales compuestos de isocianato podrían permitir la producción de espumas más flexibles, los presentes inventores hallaron que, cuando se producen estas espumas flexibles, de baja densidad con poliéster polioles de ácido dimérico, estas espumas muestran divisiones internas y malas propiedades de endurecimiento por compresión.

En el documento US 2006/0213608, se da una cantidad de formulaciones de espuma a base de un poliéster polioliol de ácido dimérico al 100%, produciendo espumas dentro del intervalo de 48 - 55 kg/m³. Se brinda un ejemplo de una espuma con una mayor densidad, a saber, el ejemplo 6 con una densidad de espuma de 100 kg/m³. Esta espuma poliuretánica se hace, sin embargo, con MDI polimérico con una alta funcionalidad de 2,7. Más aún, se usó un índice de NCO muy bajo de 0,80 a fin de poder producir una espuma con tal elevada densidad. Un índice de NCO bajo de este tipo da como resultado malas propiedades mecánicas, en particular, en una baja resistencia a la tracción y resistencia al desgarro. A pesar de que en este ejemplo se usó un índice de NCO muy bajo para lograr una espuma más blanda, la espuma producida aún seguía siendo bastante rígida y tenía más particularmente una deflexión por fuerza de compresión (o carga) de 20 kPa.

Como se describió en el documento US 5 527 834, otra desventaja de las espumas que se basan en un poliéster polioliol de ácido dimérico es que tienen propiedades de endurecimiento por compresión que no son tan buenas y que incluso son malas cuando contienen un relleno lipofílico. En el Ejemplo comparativo 12 (sin relleno lipofílico), el endurecimiento por compresión de la espuma era del 7% y en los Ejemplos comparativos 8 a 11 (con relleno lipofílico), del 15 y del 20%. Con las formulaciones de espuma descritas en el documento US 2006/0213608, los valores de endurecimiento por compresión incluso serán peores dado que, en estas formulaciones, se aplica un índice de NCO muy bajo, más en particular, un índice de NCO inferior a 0,90. De este modo, la red tridimensional de la espuma se rompe, de modo que se obtiene una espuma más blanda como se enseña en el documento US 2006/0213608, pero, al mismo tiempo, el endurecimiento por compresión de hecho será peor.

El documento US 5 527 834 también revela que el relleno lipofílico no sólo se usa para que la espuma sea más repelente al agua, sino que se usa en primer lugar para mejorar las propiedades de la espuma, más en particular, para preparar una espuma homogénea con celdas finas. Esto se explica porque se debe al hecho de que el poliéster polioliol de ácido dimérico hidrofóbico es compatible con el relleno lipofílico, de modo que se logra una buena procesabilidad en la preparación de la composición espumable.

Un objeto de la presente invención consiste en mejorar la procesabilidad de las espumas poliuretánicas flexibles, en base a poliéster polioles derivados de al menos un ácido graso dimérico y/o al menos un alcohol graso dimérico, de modo que estas espumas se pueden producir con la dureza deseada y propiedades mecánicas en un intervalo amplio de densidad, con el uso de sólo una pequeña cantidad de un relleno lipofílico o incluso sin requerir el uso de un relleno lipofílico.

El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza para este fin por que el compuesto reactivo de isocianato contiene, por cada 100 partes en peso, 25 a 95 partes en peso de poliéster polioles a base de ácido graso dimérico y/o alcohol graso dimérico y 5 a 75 partes en peso, con preferencia, 7,5 a 75 partes en peso y con mayor preferencia, 10 a 75 partes en peso de uno o varios poliéster polioles que están libres de cadenas grasas diméricas, por que la mezcla de reacción se compone para no comprender relleno lipofílico o, por cada 100 partes en peso de dichos compuestos reactivos de isocianato, a lo sumo 35 partes en peso y por que se añade un agente de soplado a la mezcla de reacción en tal cantidad que la espuma flexible tenga una densidad comprendida entre 20 y 150 kg/m³.

En los documentos de la técnica anterior analizados en la presente con anterioridad, el poliéster polioliol hidrofóbico se obtuvo por medio de un ácido graso dimérico. Los poliéster polioles usados en el proceso de acuerdo con la presente invención también se pueden hacer, sin embargo, por medio de un alcohol graso dimérico, que se puede obtener, por ejemplo, por hidrogenación del correspondiente ácido graso dimérico.

En comparación con tales poliéster polioles a base de ácido dimérico o alcohol graso dimérico, el poliéster polioliol es mucho menos hidrofóbico (es decir, más hidrofílico) debido a la ausencia de cualquier cadena grasa dimérica hidrofóbica. El poliéster polioliol tiene también una viscosidad mucho menor. A pesar de estas diferentes propiedades físicas, es decir, a pesar de posibles problemas de compatibilidad, se halló con bastante sorpresa que al usar el poliéster polioliol menos hidrofóbico en las cantidades reivindicadas en combinación con el poliéster polioliol a base de ácido graso dimérico o alcohol graso dimérico, el margen de procesamiento de espuma es considerablemente mayor. En esta forma, las espumas flexibles se pueden producir dentro de un intervalo de densidad amplio, más en particular, dentro de un intervalo de 20 a 150 kg/m³ y dentro de un intervalo más amplio de permeabilidades de aire, sin tener que añadir un relleno lipofílico, sin tener que hacer más rígida la espuma al incrementar la funcionalidad del componente de isocianato y sin tener que usar un índice de NCO bajo. Así, es posible producir espumas con baja nebulización o bajos valores de emisión de VOC (Volatile Organic Compounds). El relleno lipofílico contribuye, de hecho, con la nebulización y el valor de VOC de la espuma, que es especialmente importante para aplicaciones automotrices.

La posibilidad de añadir un poliéster o poliéter polioliol no hidrofóbico a un poliéster polioliol a base de ácido dimérico hidrofóbico ya se mencionó brevemente en el párrafo [0035] del documento US 2006/0213608. Sin embargo, no se brindan ejemplos de tal combinación. Más aún, incluso se establece explícitamente en este párrafo que tal combinación es una realización menos preferida y que no se ha de usar un polioliol no hidrofóbico en una cantidad limitada. Sobre la base de estas enseñanzas, un experto en la técnica no añadirá así un poliéter polioliol no hidrofóbico y ciertamente no en las cantidades usadas en el proceso de acuerdo con la presente invención.

La posibilidad de añadir un poliéster o poliéter polioliol no hidrofóbico a un polioliol a base de ácido dimérico hidrofóbico también se menciona en el documento US 4 264 743. Sin embargo, en el único ejemplo de tal combinación, se usa una porción muy grande de relleno lipofílico, a saber, 150 partes por cada 100 partes de compuestos de polioliol. Más aún, el polioliol a base de ácido dimérico no es un poliéster polioliol sino un poliéter polioliol. Tanto el poliéter polioliol como el poliéter polioliol derivado de ácido dimérico también contienen cadenas de polioxipropileno poliéster, que claramente pretende evitar cualquier problema de compatibilidad que un experto en la técnica espera que suceda entre un poliéter polioliol y un poliéster polioliol. En consecuencia, sobre la base de las enseñanzas del documento US 4 264 743, no es obvio en absoluto para un experto en la técnica el uso de cantidades relativamente grandes de un poliéter polioliol no hidrofóbico en combinación con un poliéster polioliol hidrofóbico a fin de mejorar el margen de procesamiento de la espuma.

El documento EP 1 911 781 describe que la fórmula química de su estructura poliuretánica puede comprender el residuo de un poliéter polioliol, además del residuo de poliéster polioles de ácido graso. En vista de la hidrofobicidad de la espuma muy alta pretendida, queda claro que la presencia de poliéter polioliol en la fórmula poliuretánica sólo se menciona como una posibilidad, dado que la hidrofobicidad y, de esta manera, la alta compatibilidad de la espuma con aceite proviene de la estructura altamente alifática de los ácidos grasos en el poliéster polioliol. Todos los ejemplos del documento EP 1 911 781 se hacen, por ello, con un 100% de poliéster polioliol.

Debido a la presencia de los residuos de cadena de ácido graso dimérico hidrofóbico en la espuma, la espuma obtenida por medio del proceso de acuerdo con la invención se puede usar como un material a prueba de agua, por ejemplo, como un material de sellado flexible en particular en el guardabarros, ventilador, acondicionador de aire, juntas y otras partes e automóviles, así como en barcos, refrigeradores y otros productos ensamblados. A fin de seguir mejorando las propiedades de impermeabilización, se puede añadir un relleno lipofílico, pero esto dentro de los límites reivindicados. Las espumas también se pueden usar para cojines de asientos y como aislamiento de espuma como en paneles de puertas y revestimientos de techos de automóviles. Una ventaja de las espumas de acuerdo con la invención es que se pueden adherir a otras capas por laminación a llama. Cuando tienen una mayor densidad, proporcionan también un buen aislamiento acústico y, de este modo, pueden competir con otros materiales aislantes acústicos de alta densidad.

Una ventaja adicional de la adición del poliéter polioliol no hidrofóbico al poliéster polioliol a base de ácido graso dimérico o alcohol graso dimérico es que la dureza de la espuma se puede reducir sin tener que reducir el índice de NCO a un valor inferior a 0,90. De esta manera, aún se pueden lograr buenas propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro y el endurecimiento por compresión. En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción se formula de modo que la dureza de CLD con una deflexión del 40% de la espuma poliuretánica flexible sea menor que 20 kPa, con preferencia, menor que 15 kPa y con mayor preferencia, menor que 10 kPa.

Con preferencia, el componente de isocianato tiene una funcionalidad media (media en número) de menos de 2,5, con preferencia, de menos de 2,3.

El uso de un componente de isocianato con una menor funcionalidad da como resultado una espuma más blanda. Lo mismo se aplica para el componente reactivo de isocianato que, por ello, tiene preferentemente una funcionalidad media (media en número) de entre 2 y 4, con mayor preferencia, de entre 2 y 3.

El componente de isocianato comprende preferentemente TDI (diisocianato de tolueno), con mayor preferencia, una combinación de 2,4 y 2,6 TDI. La relación entre 2,4 y 2,6 TDI tiene que estar dentro de un margen de proceso, en el que la espuma no esté demasiado cerrada (para evitar problemas de encogimiento de la espuma) para dar como resultado un encogimiento de la espuma y en donde no se producen divisiones internas en la espuma. En esta realización, la invención también se refiere al uso de dichos uno o varios poliéter polioles para ampliar dicho margen de proceso.

Los presentes inventores hallaron que el uso de uno o varios poliéter polioles en combinación con el poliéster polioliol de ácido dimérico permite incrementar la permeabilidad al aire de la espuma de modo que el margen de procesamiento (intervalo de posible relación de 2,4 y 2,6 TDI) es más amplio, dado que la permeabilidad al aire de la espuma se puede reducir sin causar problemas de encogimiento.

En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, dicha mezcla de reacción se aplica a un transportador en movimiento y se deja espumar para producir la espuma poliuretánica flexible.

El proceso de acuerdo con la presente invención permite este proceso de producción de espuma continuo, en otras palabras, un proceso de producción de espuma en plancha, en donde la espuma producida en el transportador en continuo movimiento se corta en bloques, dado que el uso de poliéter polioliol, además de poliéster polioliol, proporciona un

margen de procesamiento que es suficientemente amplio para permitir llevar a cabo tal proceso continuo sin demasiadas dificultades de procesamiento. La espuma producida en tal proceso continuo tiene preferentemente una altura de al menos 20 cm, con mayor preferencia, al menos 50 cm.

5 En otra realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, la relación molar de los grupos isocianato al total de los grupos reactivos de isocianato es de más de 0,90 y con preferencia, más de 0,95.

Debido a la red polimérica tridimensional menos interrumpida que se puede lograr de este modo, las propiedades de la espuma son mejores, en particular, el endurecimiento por compresión y también la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro.

10 La invención también se refiere a una espuma flexible que se obtiene por medio del proceso de acuerdo con la invención.

Esta espuma tiene preferentemente un endurecimiento por compresión al 50%, determinado de acuerdo con la norma ISO 1856, de menos del 10%, con preferencia, de menos del 7% y, con mayor preferencia, de menos del 5%.

15 Otras particularidades y ventajas de la invención se volverán obvias de la siguiente descripción de algunas realizaciones del proceso particulares y la espuma obtenida por medio de ese proceso de acuerdo con la presente invención.

La invención se refiere a un proceso para preparar una espuma poliuretánica flexible. Esta espuma tiene, con preferencia, una dureza CLD con una deflexión del 40%, medida de acuerdo con la norma ISO 3386, de menos de 20 kPa, con preferencia, de menos de 15 kPa y, con mayor preferencia, de menos de 10 kPa. La dureza CLD al 40% de la espuma es preferentemente mayor que 0,5 kPa.

20 Para preparar la espuma de acuerdo con la invención, se prepara una mezcla de reacción o, en otras palabras, una composición espumable a partir de un componente de isocianato que comprende al menos un compuesto de poliisocianato, que contiene al menos dos grupos isocianato y a partir de un componente reactivo de isocianato que contiene uno o varios componentes reactivos de isocianato que tienen al menos dos grupos reactivos de isocianato, en particular grupos hidroxilo. Un agente de soplado se añade a la mezcla de reacción en tal cantidad que la espuma tiene una densidad comprendida entre 20 y 150 kg/m³. La densidad de la espuma es preferentemente inferior a 130 kg/m³ y, con mayor preferencia, inferior a 110 kg/m³. Más aún, la densidad de la espuma es preferentemente superior a 25 kg/m³ o incluso superior a 40 kg/m³. El agente de soplado comprende usualmente agua y puede comprender adicionalmente un agente de soplado físico. Con preferencia, el agente de soplado sólo contiene agua. En una realización preferida, se añaden menos de 5 partes en peso, con preferencia, 4 partes en peso o menos de agua como agente de soplado a la mezcla de reacción. Una cantidad demasiado grande de agua da como resultado, de hecho, una densidad de espuma demasiado baja y tiene también un efecto negativo sobre la dureza de la espuma como resultado de los grupos urea producidos por la reacción con agua.

35 La fórmula de espuma puede contener uno o varios de los aditivos convencionales de las formulaciones de espuma poliuretánica. Estos aditivos incluyen catalizadores, por ejemplo, aminas terciarias y compuestos de estaño, agentes tensioactivos y estabilizantes de espuma, por ejemplo, copolímeros de siloxano-oxialquileno, retardantes de llama, rellenos orgánicos e inorgánicos, pigmentos, agentes para suprimir el efecto llamado "boiling-foam effect" tales como poli-dimetilsiloxanos y agentes de liberación del molde internos para aplicación de moldeo.

40 Las técnicas conocidas de un solo, uso de semiprepolímeros o prepolímeros enteros se pueden usar junto con un equipo de mezclado convencional, y las espumas se pueden producir en forma de plancha, piezas moldeadas, y similares. Cuando se emplean las técnicas prepoliméricas, cada uno de los diferentes componentes reactivos de isocianato se pueden usar solos o en una mezcla para prereaccionar con el compuesto de poliisocianato. Las cantidades indicadas se calculan en tal caso sobre la base del compuesto o compuestos reactivos de isocianato en el prepolímero y el compuesto o los compuestos reactivos de isocianato, sobre la parte restante del componente reactivo de isocianato. En la técnica de un solo uso, la composición reactiva de isocianato se hace reaccionar con el componente de isocianato simultáneamente con los demás componentes, en particular, con el agua como agente de soplado.

45 Una característica importante de la espuma producida por medio del proceso de acuerdo con la invención es que se hace a partir de recursos renovables, más en particular, a partir de materiales naturales/biológicos tales como aceites o grasas vegetales o animales. La espuma obtenida por medio del proceso de acuerdo con la presente invención contiene así, con preferencia, al menos el 10%, con mayor preferencia, al menos el 15% y, con máxima preferencia, al menos el 20% de un carbón renovable. Este contenido de carbón renovable se puede determinar usando la norma ASTM-D6866 que se basa en una medición de la relación de ¹⁴C/¹²C, donde el ¹⁴C se origina de materiales biológicos, mientras que el ¹²C se origina de fuentes fósiles. La espuma de acuerdo con la invención contiene preferentemente incluso mayores cantidades de carbón renovable, en particular más del 30% o incluso más del 40%.

55 Los poliéster polioles se producen normalmente por medio de una reacción de condensación entre al menos un ácido policarboxílico y al menos un polialcohol. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos y dioles. El poliéster poliol usado en la presente invención se forma a partir de una reacción de condensación entre al menos un ácido graso dimérico y/o al

menos un alcohol graso dimérico. La expresión ácido graso dimérico es bien conocida en la técnica y se refiere al producto de dimerización de ácidos grasos mono- o poliinsaturados y/o sus ésteres. Los ácidos grasos diméricos preferidos son dímeros de cadena de alquilo C₁₀ a C₃₀, con mayor preferencia, C₁₂ a C₂₄, en particular C₁₄ a C₂₂ y en especial C₁₈. Los ácidos grasos diméricos apropiados incluyen los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmítico y ácido elaídico. También se pueden usar los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidas en la hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semillas de algodón y tall oil. También se puede emplear ácidos grasos diméricos hidrogenados, por ejemplo, usando un catalizador de níquel.

Además de los ácidos grasos diméricos, la dimerización usualmente resulta de diversas cantidades de ácidos grasos oligoméricos (así llamados "trímeros"), estando presentes residuos de ácidos grasos monoméricos (así llamados "monómeros") o sus ésteres. La cantidad de monómero se puede reducir, por ejemplo, por destilación. Los ácidos grasos diméricos apropiados tienen un contenido de ácido dicarboxílico (o dímero) de más del 60%, con preferencia, de más del 75%, con mayor preferencia, en el intervalo del 80 al 96%, en particular del 85 al 92%, y en especial del 87 al 89% en peso. El contenido de trímero es apropiadamente inferior al 40%, con preferencia, está en el intervalo del 2 al 25%, con mayor preferencia, del 5 al 15%, en particular, del 7 al 13% y en especial del 9 al 11% en peso. El contenido de monómero es, con preferencia, inferior al 10%, con mayor preferencia, está en el intervalo del 0,2 al 5%, particularmente, del 0,5 al 3% y en especial del 1 al 2% en peso. Todos los valores % en peso anteriores se basan en el peso total del trímero, dímero y monómero presentes.

El componente de ácido dicarboxílico del poliéster polioliol también puede comprender ácidos dicarboxílicos no diméricos (de ahora en más en la presente, mencionados como ácidos no diméricos). Los ácidos no diméricos pueden ser alifáticos o aromáticos (tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico) e incluyen ácidos dicarboxílicos y sus ésteres, con preferencia, ésteres de alquilo, con preferencia, ácidos dicarboxílicos lineales que tienen grupos terminales carboxilo con una cadena de carbono en el intervalo de 2 a 20, con mayor preferencia, de 6 a 12 átomos de carbono, tales como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido heptandicarboxílico, ácido octandicarboxílico, ácido nonandicarboxílico, ácido decandicarboxílico, ácido undecandicarboxílico, ácido dodecandicarboxílico y homólogos superiores de ellos. Se prefiere en particular el ácido adípico. Un anhídrido de ácido dicarboxílico monomérico, como anhídrido ftálico, también se puede emplear como el o como parte del componente de ácido no dimérico.

El poliéster polioliol se forma preferentemente a partir de ácidos que consisten en al menos el 50 % en moles, con preferencia, al menos el 70 % en moles y con mayor preferencia, al menos el 90 % en moles del ácido o los ácidos grasos diméricos. El componente de polialcohol del poliéster polioliol usado en la presente invención tiene apropiadamente un peso molecular superior a 50 pero inferior a 400, con preferencia, inferior a 300 y con mayor preferencia, inferior a 200. El componente de polialcohol puede comprender polioles tales como pentaeritritol, trioles tales como glicerol y trimetilolpropano, y preferentemente dioles. Los dioles apropiados incluyen dioles alifáticos de cadena lineal tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, dioles ramificados tales como neopentilglicol, 3-metilpentanglicol, 1,2-propilenglicol y dioles cíclicos tales como 1,4-bis(hidroxi metil)ciclohexano y (1,4-ciclohexan-dimetanol). El dietilenglicol es un diol de particular preferencia.

El componente de polioliol también puede comprender un diol graso dimérico. Los ácidos grasos diméricos se mencionan con anterioridad en relación con el componente de ácido dicarboxílico y los dioles grasos diméricos se pueden producir por hidrogenación del correspondiente ácido graso dimérico. Las mismas preferencias anteriores para el ácido graso dimérico se aplican al correspondiente componente de diol graso dimérico del poliéster. En particular, cuando el poliéster polioliol se forma a partir de al menos un alcohol graso dimérico, en combinación con uno o varios ácidos, no se usa ningún otro alcohol o sólo se usa en una cantidad relativamente pequeña, de modo que los alcoholes usados para producir el poliéster polioliol consistan para al menos el 50 % en moles, con preferencia, para al menos el 70 % en moles y con mayor preferencia, para al menos el 90 % en moles del alcohol graso dimérico. Las mezclas de poliéster polioles hechas de ácidos grasos diméricos y poliéster polioles hechos de alcoholes grasos diméricos también se pueden emplear. Un poliéster polioliol se pueden hacer incluso a partir de un ácido graso dimérico como de un alcohol graso dimérico, nuevamente de modo opcional en combinación con otros ácidos y/o alcoholes. En este caso, el mínimo porcentaje en moles indicado en la presente con anterioridad se refiere sólo al ácido graso dimérico o al alcohol graso dimérico, más en particular, este compuesto para el que el porcentaje en moles del poliéster polioliol es el más grande.

El poliéster polioliol se forma, con preferencia, a partir de materiales de partida de ácido dicarboxílico a diol en una relación molar en el intervalo de 1/1,0 a 5,0, con mayor preferencia, 1/1,05 a 3,0, en particular 1/1,1 a 2,0 y en especial 1/1,2 a 1,4. De este modo, el diol está presente, con preferencia, en exceso molar de modo de obtener un poliéster polioliol terminado en ambos extremos con grupos OH.

El poliéster polioliol tiene preferentemente un peso molecular medio en número en el intervalo de 1000 a 5000 y, con mayor preferencia, en el intervalo de 1200 a 3000. Con preferencia, comprende, en promedio, por molécula al menos una y, con mayor preferencia, al menos dos cadenas grasas diméricas. El poliéster polioliol comprende preferentemente al menos cuatro enlaces éster. La funcionalidad media en número de los polioles derivados del ácido dimérico está usualmente en el intervalo de 1,6 a 4,0 y con preferencia, en el intervalo de 1,9 a 3,0 por molécula. El poliéster polioliol

tiene, con preferencia, un valor hidroxilo en el intervalo de 10 a 100, con mayor preferencia, en el intervalo de 50 a 90 y, con máxima preferencia, de 60 a 80 mg KOH/g. La expresión "número de hidroxilos" indica la cantidad de miligramos de KOH que son equivalentes a un gramo de muestra de polioliol de modo que el peso equivalente del polioliol = $56100 / \text{número de hidroxilo}$.

- 5 En el proceso de acuerdo con la invención, se puede añadir una pequeña cantidad de relleno lipofílico a la mezcla de reacción, en particular a fin de incrementar las propiedades impermeabilizantes de la espuma y/o a fin de mejorar el margen de procesamiento. Si bien el relleno lipofílico contribuye con el contenido de VOC y así con sus propiedades de emisión y nebulización no deseadas, se añade sólo una pequeña cantidad de relleno lipofílico, en particular inferior a 35 partes en peso, con preferencia, inferior a 30 partes en peso, con mayor preferencia, inferior a 25 partes en peso y con máxima preferencia, inferior a 15 partes en peso, por 100 partes en peso de compuestos reactivos de isocianato o no se añade en absoluto relleno lipofílico.

10 El relleno lipofílico incluye, entre otros, una sustancia que consiste sustancialmente en hidrocarburos y que tiene un punto de fusión o de ablandamiento de 150 °C o menos y un punto de ebullición de 200 °C o más a presión atmosférica, tales como parafina, ceras, alquitrán de hulla, asfalto y resinas de petróleo, y similares, preparada por polimerización de un corte C₄-C₉ obtenido como un subproducto en craqueo de nafta, polibuteno, caucho de butilo de bajo peso molecular, diésteres de ácido dicarboxílico, aceites tales como aceite extendedor y aceites animales o vegetales.

15 En el proceso de acuerdo con la presente invención, la cantidad de relleno lipofílico se puede reducir o se puede omitir por completo, debido al hecho de que se añade un poliéter polioliol no hidrofóbico, es decir, un poliéter polioliol que está libre de cadenas grasas diméricas al poliéster polioliol derivado de ácido graso dimérico hidrofóbico o alcohol graso dimérico. Los componentes reactivos de isocianato contienen, por 100 partes en peso, 5 a 75 partes en peso, con preferencia, 7,5 a 75 partes en peso y con mayor preferencia, 10 a 75 partes en peso de poliéter polioliol o polioles, y 25 a 95 partes en peso de poliéster polioliol o polioles a base de ácido graso dimérico o alcohol graso dimérico (esta cantidad incluye también cualquier cantidad de poliéster polioliol que se basa en el ácido/alcohol graso monomérico o ácido/alcohol graso tri- o polimérico que puede estar comprendido en el ácido/alcohol graso dimérico). Al usar tales cantidades de poliéter polioliol, se podría mejorar el margen de procesamiento, sin tener que usar un relleno lipofílico, de modo que es posible producir espumas poliuretánicas que tienen buenas propiedades mecánicas en un amplio intervalo de densidad (de 20 a 150 kg/m³). Debido a la presencia de poliéter polioliol, la funcionalidad del componente de isocianato y del componente reactivo de isocianato se puede mantener suficientemente baja para poder producir una espuma blanda. Más aún, el índice de NCO no tiene que ser reducido para disminuir la dureza de la espuma, que puede tener, por otro lado, un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y endurecimiento por compresión. Más aún, la adición del poliéter polioliol permite un mejor control de la permeabilidad al aire de la espuma producida y, de este modo, permite evitar el encogimiento de la espuma (celdas demasiado cerradas) o divisiones internas en la espuma (espuma demasiado abierta).

- 20 25 30 35 Los componentes reactivos de isocianato, incluyendo los poliéster polioliol o polioles y los poliéter polioliol o polioles derivados de ácido graso dimérico o alcohol graso dimérico, con preferencia, tienen una funcionalidad media en número de entre 2 y 4, con mayor preferencia, de entre 2 y 3 grupos reactivos de isocianato por molécula de polioliol.

40 Como poliéter polioliol, se pueden emplear los poliéter polioles que se usan para producir espumas poliuretánicas flexibles convencionales. Los más comunes son los poliéter polioles de polioxialquileno que son usualmente productos de adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno a iniciadores de bajo peso molecular que determinan la funcionalidad "nominal" del poliéter polioliol. El peso equivalente de los poliéter polioles está usualmente dentro del intervalo de 500 a 10000 y con preferencia, dentro del intervalo de 750 a 3000.

45 El componente de poliisocianato comprende usualmente sólo uno, pero puede comprender más de un compuesto de poliisocianato (= poliisocianatos). Los poliisocianatos orgánicos que se usan de modo convencional en la preparación de las espumas poliuretánicas flexibles incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos, así como poliisocianatos aromáticos, tales como TDI (diisocianato de tolueno), MDI (diisocianato de difenilmetanp) y MDI crudo o polimérico comerciales.

50 El MDI polimérico puede contener al menos el 70 % en peso de MDI puro (4,4'-isómero o mezcla isomérica) y hasta el 30 % en peso del así llamado MDI polimérico que contiene del 25 al 65 % en peso de diisocianatos, siendo el resto ampliamente poliisocianatos de polimetilenoipolifenileno con funcionalidades isocianato de más de 2.

55 Los isocianatos modificados también son de utilidad. Estos isocianatos se preparan en general por medio de la reacción de un isocianato comercial, por ejemplo, TDI o MDI, con un diol o amina de bajo peso molecular. Los diisocianatos modificados también se pueden preparar por medio de la reacción de los isocianatos con sí mismos, produciendo isocianatos que contienen ligaciones de alofanato, uretonimina, carbodiimida o isocianurato. Las formas modificadas de MDI que incluyen dispersiones de poliurea en MDI fueron descritas, por ejemplo, en el documento EP-A-0 103 996.

Si bien se pretende el proceso de acuerdo con la invención para producir una espuma poliuretánica flexible, que tiene una dureza relativamente pequeña, la funcionalidad media en número del componente de isocianato es

preferentemente más bien pequeña, en particular inferior a 2,5 y preferentemente es inferior a 2,3. El componente de isocianato comprende preferentemente TDI.

5 El componente de isocianato se usa, con preferencia, en tal cantidad con respecto a los componentes reactivos de isocianato que el índice de NCO, es decir, la relación molar de los grupos isocianato al total de los grupos reactivos de isocianato es mayor que 0,90 y con preferencia, mayor que 0,95. Este índice de NCO mayor permite obtener mejores propiedades mecánicas, en particular un mejor endurecimiento por compresión. La espuma producida por medio del proceso de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente un endurecimiento por compresión al 50%,
10 determinado de acuerdo con la norma ISO 1856, de menos del 10%, con preferencia, de menos del 7% y con mayor preferencia, de menos del 5%. A pesar del índice de NCO relativamente alto, el proceso de acuerdo con la invención permite producir espumas poliuretánicas relativamente blandas por medio del uso del poliéter polioliol en combinación con el poliéster polioliol derivado de ácido graso dimérico o alcohol graso dimérico.

Para incrementar la compatibilidad entre estos dos polioliol, los poliéter polioliol es preferentemente un polioliol cuasi polimérico que tiene grupos reactivos de isocianato libres (grupos hidroxilo) y que se obtiene por una prepolimerización de al menos una porción con el poliéter polioliol o polioliol con una porción del compuesto o compuestos de isocianato.

15 Las espumas flexibles obtenidas por medio del proceso de acuerdo con la presente invención se pueden producir, como se explicó con anterioridad en la presente, dentro de un amplio intervalo de densidades. Es más particularmente posible producir, con menos de 35 partes en peso de relleno lipofílico por 100 partes en peso de componentes reactivos de isocianato o incluso sin relleno lipofílico, espumas poliuretánicas flexibles con una densidad inferior a 45 kg/m³ o incluso inferior a 40 kg/m³ o con una densidad superior a 65 kg/m³, o incluso superior a 75 u 85 kg/m³.

20 La invención se ilustrará ahora por medio de los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1: polioliol de ácido dimérico sin relleno lipofílico o poliéter polioliol (ver la Tabla 1)

25 Cuando se usa únicamente polioliol de ácido dimérico, esto es sin adición de poliéter polioliol o relleno lipofílico, la espuma tiene una baja procesabilidad. Esto no sólo se aplica para espumas menos convencionales de baja y alta densidad, que en general se reconocen como más críticas en el procesamiento, sino que también se observó para espumas con densidades medias.

30 Se prepararon espumas poliuretánicas a partir de 100 partes de un polioliol, en base a un ácido dimérico graso C₃₂₋₃₆ y que tiene un índice OH de 70 mg KOH/g y un peso molecular de 1600-1700 g/mol, 1,1 partes de estabilizante de espuma siliconado, 0,3 partes de catalizador de amina (trietilendiamina y bis(dimetilaminoetil)éter), 0,25 partes de octoato estañoso y diisocianato de tolueno con un índice de isocianato de 110. Se usaron 2,1 partes de agua para obtener una densidad de aproximadamente 43 kg/m³.

35 Para evaluar el margen de procesamiento de la espuma, se modificó la relación de toluen-2,4-diisocianato a toluen-2,6-diisocianato. Todas las espumas resultantes tenían una densidad de entre 41 y 43 kg/m³ y una permeabilidad al aire de entre 1 y 5 l/dm².min (a 200 Pa de presión de aire y 10 mm de espesor de la muestra). Sin tener en cuenta la relación de isómeros de isocianato, estas espumas sufrían de divisiones internas, mientras que estaban cerca del encogimiento (baja permeabilidad al aire). No se halló posible mejorar la procesabilidad de la espuma por medio de adaptaciones en la catálisis o el índice de isocianato.

Ejemplos comparativos 2-4: polioliol de ácido dimérico en combinación con rellenos de parafina, sin adición de poliéter polioliol (ver la Tabla 1)

40 Se prepararon espumas poliuretánicas flexibles a partir de 75 partes en peso de un poliéster polioliol de ácido dimérico que tenía un índice de hidroxilo de 70 y un peso molecular de 1600-1700 g/mol, 25 partes de aceite de parafina, cantidades adecuadas de trietilendiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, octoato estañoso, agua y un estabilizante de espuma a base de silicona y diisocianato de tolueno a niveles de uso determinados por los índices indicados y niveles de agua (Tabla 1).

45 Como también se revelaba en el documento US 4 264 743, se pueden obtener espumas de sellado poliuretánicas flexibles por medio de la combinación de polioliol de ácido dimérico con aditivos hidrocarbonados lipofílicos. Sin embargo, cuando se procede de esta manera, la densidad se deberá ajustar a aproximadamente 50-55 kg/m³. Las espumas con densidades inferiores a 45 kg/m³ tienden a mostrar divisiones internas, como se ilustra por medio del Ejemplo comparativo 3. Las espumas con densidades de más de 65 kg/m³ llevan a encogimiento, como se ilustra por medio del Ejemplo comparativo 4, a menos que se use una gran cantidad de relleno lipofílico (más de 30 partes por
50 100 partes en peso de polioliol). Dado que esas propiedades de emisión y nebulización y también las propiedades mecánicas tales como endurecimiento por compresión se deterioran con mayor cantidad de relleno lipofílico, es deseable un nivel de uso de menos de 30 pph.

Tabla 1: Formulaciones y resultados de los Ejemplos comparativos 1 a 4 y el Ejemplo 1

Partes en peso	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. 1
Poliéter polioliol	0	0	0	0	60
Poliol de ácido dimérico	100	75	75	75	40
Partes de aceite de parafina	0	25	25	25	0
Índice	110	108	110	100	110
Agua	2,1	2,3	3,1	1,2	2,1
Procesabilidad	Divisiones internas	OK	Divisiones internas	Espuma demasiado cerrada	OK
Margen de proceso (relación de isómero 2,4-/2,6-TDI)	Ninguno	1,9-2,2	Ninguno	Pobre	2,1-2,8
Densidad (kg/m ³)	42,8	51,8	28,5	77,3	42,1- 43,0
Permeabilidad al aire (l/dm ² .min, a 200 Pa)	3	10	115	0,1	35-129
Dureza de CLD al 40% (kPa)	/	5,4	/	/	5,6

Ejemplo 1: polioliol de ácido dimérico en combinación con éter polioliol convencional (ver la Tabla 1).

- 5 La formulación química del Ejemplo 1 sólo difiere del Ejemplo comparativo 1 en la mezcla de polioliol usada. Mediante la combinación de un poliéter y un polioliol de ácido dimérico, se prueba aquí que es posible obtener espuma flexible con un margen de procesamiento amplio, teniendo así una excelente procesabilidad. En particular, fue posible incrementar la permeabilidad al aire de la espuma, de modo que el margen de procesamiento es más amplio, ya que la permeabilidad al aire de la espuma se puede reducir sin causar problemas de encogimiento de la espuma.

Ejemplo comparativo 5: espuma de éter convencional (ver la Tabla 2)

- 10 El Ejemplo comparativo 5 se refiere a una espuma de éter flexible preparada usando un aducto de óxido de propileno y glicerol de peso molecular 3000 convencional con valor hidroxilo 56 como el único componente de polioliol. Se usó TDI como el componente de isocianato. La catálisis de amina consistía en trietilendiamina, bis(dimetilaminoetil)éter y dimetilaminetanol. Se usó octoato estañoso como catalizador de estaño y un copolímero estándar de polialquilsiloxano como tensioactivo siliconado. Se añadieron 2,45 partes en peso de agua por 100 partes de polioliol.

- 15 Ejemplo comparativo 6: espuma de éster convencional (ver la Tabla 2)

- 20 El Ejemplo comparativo 6 se refiere a una espuma de éster flexible preparada usando un poliéster polioliol convencional a base de ácido adípico y dietilenglicol con glicerol como agente de ramificación que tiene un valor de hidroxilo de 60. Se usó TDI como el componente de isocianato. Como catálisis de amina, se aplicó una combinación de dimetilpiperazina con N-etilmorfolina. Se usó un copolímero estándar de polialquilsiloxano como tensioactivo siliconado con un tensioactivo no siliconado aniónico como estabilizante de espuma adicional. Se añadieron 2,4 partes en peso de agua por 100 partes de polioliol.

Ejemplos 2 a 9: polioliol de ácido dimérico en combinación con éter polioliol convencional (ver las Tablas 2 y 3)

En estos ejemplos, se usó una combinación de polioliol a base de un poliéster polioliol derivado de un ácido dimérico graso y un poliéter polioliol. Los componentes de la mezcla de reacción eran los siguientes:

- 25 - compuesto de poliéster polioliol a base de un ácido dimérico C₃₂₋₃₆ con un peso molecular de 1600-1700 g/mol y un índice OH de 70.
 - un polioliol de tipo poliéter con las siguientes características:
 · Polioliol A: aducto de glicerol y óxido de propileno (85-90%) – óxido de etileno (10-15%), peso molecular de 3500 g/mol, índice OH de 48.

ES 2 638 776 T3

- Polioli B: aducto de glicerol y óxido de propileno, peso molecular de 3000 g/mol, índice OH de 56.
- Polioli C: aducto de óxido de propileno relleno con poliestireno-acrilonitrilo (42%), índice OH de 34.
- compuesto de poliisocianato: TDI (diisocianato de tolueno), mezclas de isómeros 2,4-TDI y 2,6-TDI.
- agente espumante: agua

5 - estabilizante de espuma: copolímero de polialquilsiloxano

- catálisis:

· la catálisis de amina se basa en mezclas de

Dabco 33LV = 33% de trietilendiamina en dipropilenglicol

DMAE = dimetilaminetanol

10 Niax A133 = 23% de bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol

· catalizador de gelificación a base de estaño.

En el Ejemplo 9, se añadió un aceite de proceso parafínico con un punto de fluidez de -5 °C como un aditivo hidrofóbico (relleno lipofílico).

15 Los ejemplos 2 y 3 en comparación con el Ejemplo comparativo 5 muestran que la introducción de un polioli de ácido graso dimérico no deteriora las propiedades mecánicas de la espuma. Se halló que las propiedades mecánicas se mejoran con mayor cantidad de polioli de ácido graso dimérico. Las espumas de ácido graso dimérico / poliéter, tales como los Ejemplos 2 y 3, tienen la ventaja adicional de que se puede obtener un alto contenido renovable sin el deterioro de las propiedades mecánicas después de envejecimiento en autoclave con vapor (3 veces 5 horas a 120 °C). Si bien las espumas de éster estándar, como el Ejemplo comparativo 6, sufren de hidrólisis en condiciones húmedas, las espumas a base de ácido dimérico agradecen una mayor estabilidad hidrolítica a la presencia de

20 cadenas de ácidos grasos a granel (C₃₂₋₃₆ o más) entre los enlaces de polioli éster.

Tabla 2: Formulaciones, propiedades mecánicas y propiedades mecánicas después de envejecimiento en autoclave con vapor, de los Ejemplos comparativos 5 y 6 versus los Ejemplos 2 y 3.

	Método	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. 2	Ej. 3
Tipo de poliéter polioli		B	/	B	B
Partes en peso de poliéter polioli		100	0	55	20
Partes en peso de polioli de ácido dimérico		0	0	45	80
Partes en peso de éster polioli conv.		0	100	0	0
Índice		108	114	110	106
Partes en peso de agua		2,45	2,4	2,1	2,0
Carbón renovable (%)	ASTM D6866	0	0	32	55
Densidad (kg/m ³)	ISO 845	37,5	39,1	41,0	44,7
Dureza de CLD al 40% (kPa)	ISO 3386	2,9	4,8	5,7	6,2
Endurecimiento por compresión al 50% (%)	ISO 1856 A	1,8	2,9	3,0	3,5
Resistencia al desgarro (N/cm)	ASTM-D 3574	3,1	6,2	3,4	5,2
Alargamiento (%)	ISO 1798	207	375	222	271
Resistencia a la tracción (kPa)		104	225	137	204
Envejecimiento húmedo					

% de cambio de dureza al 40%	ISO 3386	-70	-68	-63	-38
% de cambio de resistencia a la tracción	ISO 1798	-55	-73	+9	-43
% de cambio de alargamiento		+4	-42	-55	+45
Endur. por compresión al 50% (%)	ISO 1856 A	4,7	33,6	9	6,3

5 Los Ejemplos 4-9 también demuestran que por medio de la combinación de un poliéster polioliol a base de ácido dimérico con un poliéter polioliol convencional, es posible hacer espuma poliuretánica flexible que no sufre de defectos de procesamiento como desgarros internos y encogimiento de la espuma. Se ha cubierto un intervalo amplio de densidad, partiendo de 27 kg/m³ en el Ejemplo 4 a 93 kg/m³ en el Ejemplo 6.

Los Ejemplos 7 y 8 ilustran que se puede usar un poliéter polioliol relleno con poliestireno-acrilonitrilo para mejorar la dureza de la espuma.

10 Las espumas usadas en aplicaciones automotrices necesitan aprobar en general determinadas especificaciones de nebulización. Un ensayo bien reconocido en este sentido es el método de reflexión de nebulización DIN 75201/A medido después de 3 horas a 100 °C. Un requerimiento de reflexión mínima que es relevante para el mercado automotor es del 85%. Este mínimo se cumple fácilmente para los Ejemplos 1 a 9 usando la combinación de un polioliol de ácido dimérico con un poliéter polioliol convencional. El Ejemplo comparativo 2 sufre de un comportamiento de reflexión de nebulización inferior (menos del 40%) debido a la presencia de 25 partes de relleno lipofílico.

Tabla 3: Formulaciones y resultados de los Ejemplos 4 a 9.

	Método	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Tipo de poliéter polioliol		B	A	B	B&C	B&C	B
Partes en peso de poliéter polioliol		50	5	30	25 de B, 30 de C	40 de B, 35 de C	20
Partes en peso de polioliol de ácido dimérico		50	95	70	45	25	70
Partes en peso de aceite parafínico		0	0	0	0	0	10
Índice		111	103	90	110	106	100
Partes en peso de agua		4	2,0	1,0	3,7	2,35	1,2
Densidad (kg/m ³)	ISO 845	27	47	93	27,5	43	77,8
Permeabilidad al aire (l/dm ² .min, medida a 200 Pa)		50	8	7	157	20	2,8
Dureza de CLD al 40% (kPa)	ISO 3386	5,1	5,2	4,8	7,2	6,8	8,3

15 Ejemplo 10

20 Las formulaciones de los Ejemplos 2, 3 y 4 se usaron para producir espuma poliuretánica en plancha en un transportador en movimiento. El margen de procesamiento era suficientemente amplio para producir bloques de espuma grandes de un modo controlado, donde la espuma producida tiene propiedades que eran similares a las propiedades de la espuma producida en los procesos en escala de laboratorio de los Ejemplos 2, 3 y 4 (en donde la formulación de la espuma se vertió en una caja).

También las formulaciones de los Ejemplos 5 a 9 proporcionan un margen de procesamiento suficientemente amplio como para permitir la producción de estas espumas por medio de un proceso de producción de espuma continuo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una espuma poliuretánica flexible, que comprende la preparación de una mezcla de reacción de un componente de isocianato que contiene al menos un compuesto de poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato y de un componente reactivo de isocianato que contiene uno o varios componentes reactivos de isocianato que tiene al menos dos grupos reactivos de isocianato, donde dichos compuestos reactivos de isocianato comprenden uno o varios poliéster polioles que se forman a partir de al menos un ácido graso dimérico y/o al menos un alcohol graso dimérico,
- 5 caracterizado por que
- dichos componentes reactivos de isocianato contienen, por cada 100 partes en peso, 25 a 95 partes en peso de dichos poliéster polioles y 5 a 75 partes en peso de uno o varios poliéter polioles que están libres de cadenas grasas diméricas,
- 10 por que la mezcla de reacción se compone para no comprender relleno lipofílico o, por cada 100 partes en peso de dichos componentes reactivos de isocianato, a lo sumo 35 partes en peso de ellos y
- 15 por que se añade un agente de soplado a la mezcla de reacción en tal cantidad que la espuma flexible tiene una densidad comprendida entre 20 y 150 kg/m³.
2. Un proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho componente de ácido dimérico se origina de una fuente renovable de modo que la espuma tiene un contenido de carbón renovable, determinado de acuerdo con la norma ASTM-D6866, de al menos el 10%.
3. Un proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que dichos uno o varios poliéster polioles se hacen por condensación de uno o varios alcoholes con uno o varios ácidos, donde dichos uno o varios ácidos consisten para al menos el 50 % en moles de dicho al menos un ácido graso dimérico cuando el poliéster polioliol se forma a partir de al menos un ácido graso dimérico y dichos uno o varios alcoholes consisten para al menos el 50 % en moles de dicho al menos un alcohol graso dimérico cuando el poliéster polioliol se forma a partir de al menos un alcohol graso dimérico.
- 20 4. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dichos uno o varios poliéster polioles comprenden en promedio, por molécula, al menos una cadena grasa dimérica.
- 25 5. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dichos uno o varios poliéster polioles comprenden al menos cuatro enlaces éster por molécula.
6. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que al menos uno de dichos poliéster polioles se hace por condensación de uno o varios alcoholes con uno o varios ácidos que comprende dicho ácido graso dimérico, dichos uno o varios alcoholes con un peso molecular inferior a 400.
- 30 7. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha mezcla de reacción se formula para que la espuma tenga una dureza de CLD con una deflexión del 40%, medida de acuerdo con la norma ISO 3386, de menos de 20 kPa.
8. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho componente de isocianato tiene una funcionalidad media de menos de 2,5.
- 35 9. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha mezcla de reacción se aplica a un transportador en movimiento y se deja espumar sobre él para producir la espuma poliuretánica flexible.
10. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho componente reactivo de isocianato tiene una funcionalidad media de entre 2 y 4.
- 40 11. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho al menos un ácido graso dimérico y/o dicho al menos un alcohol graso dimérico contiene al menos 20 átomos de carbono.
12. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11,5 caracterizado por que la cantidad de agente de soplado es tal que la espuma flexible tiene una densidad superior a 25 kg/m³.
- 45 13. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la cantidad de agente de soplado es tal que la espuma flexible tiene una densidad inferior a 45 kg/m³ o la cantidad de agente de soplado es tal que la espuma flexible tiene una densidad superior a 65 kg/m.
14. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que menos de 5 partes en peso de agua se añaden como agente de soplado a dicha mezcla de reacción.
- 50 15. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que la relación molar de los grupos isocianato al total de los grupos reactivos de isocianato es de más de 0,90.

16. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que al menos una porción de dichos uno o varios poliéter polioles se prepolimeriza con una porción de dicho al menos un compuesto de poliisocianato para obtener un prepolímero cuasi polioliol con grupos reactivos de isocianato.

5 17. Una espuma poliuretánica flexible obtenida por medio del proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas.

18. Una espuma poliuretánica flexible según la reivindicación 17, caracterizada por que tiene un endurecimiento por compresión al 50%, determinado de acuerdo con la norma ISO 1856, de menos del 10%.