

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 706**

51 Int. Cl.:

C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2008** **PCT/EP2008/002282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008** **WO08116605**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2008** **E 08716666 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018** **EP 2142580**

54 Título: **Espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

24.03.2007 GB 0705685

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

08.06.2018

73 Titular/es:

**FRITZ NAUER AG (100.0%)
OBERWOLFHAUSERSTRASSE 9
8633 WOLFHAUSEN, CH**

72 Inventor/es:

**MISPREUVE, HENRI;
NAESCHER, REINOLD;
SCHOENENBERGER, KURT;
FREI, JOHAN;
VOGEL, ERIK y
GROTE, ZACHARIAS**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 671 706 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

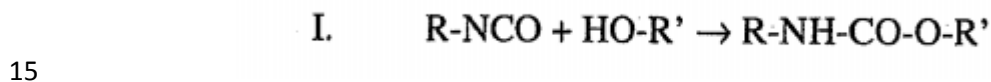
Espuma de poliuretano

La invención se refiere a una espuma de poliuretano (PU).

- 5 En la técnica se conocen métodos para la producción de espuma de PU de células abiertas flexible y se recogen, por ejemplo, en las páginas 161 – 233 del Polyurethane Handbook, editado por Dr. Günter Oertel, Hanser Publishers.

- 10 Convencionalmente, la espuma de PU flexible puede obtenerse por reacción de un poliol con un isocianato multifuncional, de forma que los grupos NCO y OH forman enlaces uretano mediante una reacción de adición, espumándose el poliuretano con el dióxido de carbono producido *in situ* por la reacción del isocianato con agua. Este proceso convencional puede llevarse a cabo como un denominado “procedimiento en un solo paso” (one-shot), donde el poliol, el isocianato y el agua se mezclan, formándose así el poliuretano y espumándose en el mismo paso.

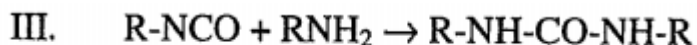
La reacción del isocianato con el poliol genera enlaces uretano debido a una reacción de adición.



El isocianato reacciona con agua y se obtiene una amina y dióxido de carbono.



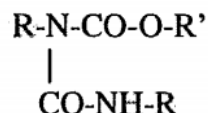
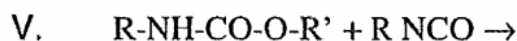
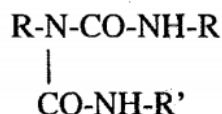
La amina reacciona con el isocianato para dar enlaces urea.



- 20 Mediante la interacción de NCO, OH, H₂O se obtienen cadenas de PU que incorporan enlaces urea como consecuencia de las reacciones I, II, III arriba indicadas, que se producen al mismo tiempo.

La espuma de PU flexible típicamente tiene una estructura segmentada compuesta de largas cadenas flexibles de poliol unidas por poliuretano y segmentos duros de poliurea aromáticos con enlaces de hidrógeno entre los grupos polares como NH y los grupos carbonilo de la urea y enlaces uretano.

- 25 Además, las ureas sustituidas (formadas en III) pueden reaccionar con los isocianatos restantes para dar un biuret (IV) y el uretano puede reaccionar con los isocianatos restantes para obtener alofanatos (V):



La formación de biuret y alofanato resulta en un aumento de segmentos duros en la estructura polimérica y en la reticulación de la red polimérica.

- 5 Las características físicas de la espuma resultante dependen de la estructura de las cadenas poliuretano y de los enlaces entre cadenas.

Para conseguir niveles mayores de dureza de la espuma y, en particular, para hacer una espuma rígida de células cerradas, la reticulación de la cadena de poliuretano, por ejemplo, se lleva a cabo empleando polioles de cadena más corta y/o mediante la inclusión de isocianatos de alta funcionalidad. También es conocido incorporar compuestos insaturados como agentes de reticulación radicalarios.

- 10 Para muchas aplicaciones es deseable una espuma de PU de células abiertas que sea estable y dura, es decir que tenga propiedades de alta capacidad de carga.

- 15 La llamada espuma de PU de alta resiliencia ("HR"), anteriormente llamada espuma de endurecimiento en frío, es una categoría bien conocida de espumas de PU blandas y se caracteriza por un alto factor de apoyo y una mayor resiliencia en comparación con las llamadas espumas "estándar" o "convencionales". La selección de los materiales de partida y las formulaciones utilizadas para elaborar tales espumas determinan en gran medida las propiedades de la espuma, como se indica en el Polyurethane Handbook del Dr. Günter Oertel, por ejemplo en la página 182 (1ª edición), páginas 198, 202 y 220 (2ª edición) y otras. Los materiales de partida o las combinaciones de materiales de partida utilizados en las formulaciones de espuma HR PU pueden ser diferentes de aquellos utilizados en las formulaciones estándar de espuma, donde HR se considera una tecnología distinta separada dentro del campo de las espumas de PU. Véase la página 202, tabla 5.3 de la 2ª edición arriba mencionada.

- 25 Normalmente, la espuma HR se define por la combinación de sus propiedades físicas y su arquitectura química, así como por su apariencia estructural. Las espumas HR tienen una estructura de células más irregular y aleatoria que otras espumas de poliuretano. Una definición de las espumas HR se hace, por ejemplo, mediante una característica conocida como "factor SAG", que es la relación entre la Deflexión de Fuerza de Indentación (IFD), o Deflexión de Carga de Indentación (ILD) a una deflexión del 65 % y una deflexión del 25% (ASTM D-1564-64T). IFD (o ILD) es la fuerza necesaria para mantener una muestra de espuma con la huella de presión durante un periodo de tiempo, típicamente la fuerza en libras (0,45 kg) necesaria para producir una deflexión en un bloque de 15"x15"x4" (38,1 cm x 38,1 cm x 10,16 cm) con una placa de 50 pulgadas² (sq.ins) (322,58 cm²) durante 1 minuto. Las espumas estándar tienen un factor SAG de aproximadamente 1,7-2,2, mientras que una espuma HR tiene un factor de aproximadamente 2,2-3,2. Una espuma HR también puede tener diferencias características en relación a otras propiedades físicas. Por ejemplo, la espuma HR puede ser más hidrófila y tener mejores propiedades de fatiga en comparación con la espuma estándar. En cuanto a éstas y otras diferencias, véase el manual de referencia arriba mencionado.

- 35 Originalmente, la espuma HR se elaboraba a partir de un poliéterpoliol "reactivo" e y un isocianato de mayor funcionalidad o reforzada. El poliol era típicamente un óxido de etileno con un peso molecular (4.000 a 6.000) superior al usual y/o un poliéterpoliol de óxido de propileno con un cierto contenido en hidroxilo primario (digamos superior al 50% según se menciona en la página 182 de la 1ª Edición del Manual arriba indicado), y el isocianato era MDI (metilen-difenil-diisocianato) (o una mezcla de MDI y TDI (diisocianato de tolueno) o un prepolímero TDI, pero no sólo TDI (véase página 220 de la 2ª edición del Manual arriba indicado bajo "Cold Cure Moulding"). A continuación (página 221) se desarrolló una nueva familia de polioles, ahora llamados
- 40

polioles modificados con polímeros (también conocidos como polioles poliméricos) en base a poliéterpolioles especiales de pesos moleculares de aproximadamente 4.000 a 5.000 y con un contenido en hidroxilo primario en exceso del 70%. Éstos, junto con diferentes isocianatos, pero ahora principalmente TDI puro, se utilizaron con determinados agentes de reticulación, catalizadores y una nueva clase de siliconas HR en la producción de esta nueva generación de espumas HR.

Esta nueva familia de espumas HR tiene características similares a aquellas conseguidas aplicando el enfoque original, pero variando ahora en un amplio rango sus propiedades físicas, incluyendo la capacidad de carga. La seguridad de procesamiento de las nuevas espumas se aumentó en gran medida y se permitió así una producción de estas espumas empleando los TDI disponibles más comerciales en comparación con la necesidad anterior de utilizar isocianatos mixtos o trimerizados.

Los polioles modificados con polímeros contienen cargas poliméricas en una base de polioli. El material de carga puede incorporarse como un material de carga inerte disperso en el polioli base o al menos parcialmente como un copolímero con el polioli base. Ejemplos de materiales de carga son polioles poliméricos de acrilonitrilo-estireno copolimerizados (según se describe en GB 1482213), el producto de reacción de diisocianatos y diaminas (polioles "PHD" según se describe en GB 1501172) y el producto de poliadición de diisocianatos con aminoalcoholes (polioles "PIPA" según se describe en la US 4374209).

Se ha encontrado que los polioles modificados con polímeros también pueden utilizarse en las formulaciones de espumas estándar, dando espumas con mayor capacidad de soporte de carga.

Se utilizan catalizadores para influir en la reacción de formación de poliuretano polioli/isocianato y regular la formación de células durante el proceso de espumado.

Normalmente se utilizan catalizadores orgánicos metálicos para promover la reacción entre el isocianato y el polioli. Catalizadores bien conocidos incluyen octoato estannoso y dilaurato de dibutil-estaño (DBTL). Estos catalizadores provocan una serie de reacciones secundarias y a menudo se utilizan con aminas que aumentan su actividad. Los catalizadores orgánicos metálicos actúan como ácidos de Lewis y se piensa que funcionan mediante la formación de complejos intermedios con un grupo isocianato y un grupo hidroxilo del polioli.

Convencionalmente se prefiere el DBTL para la preparación de espumas de poliuretano especiales, particularmente espumas HR. La principal ventaja es que se evitan los llamados efectos de flujo en frío o de trapecio de bloqueo. Se piensa que esto es debido a que el enlace estaño-carbono es menos sensible a la hidrólisis o a la oxidación que el enlace estaño-oxígeno, posiblemente debido al impedimento estérico del átomo de estaño, permaneciendo el catalizador activo más tiempo para promover una mayor reticulación y evitar el colapso de la espuma.

El DBTL es el catalizador preferido para la la preparación del polioli modificado con polímeros PIPA, así como para la producción de espumas HR basadas en formulaciones de polioli modificado con polímeros como se describen más arriba. Sin embargo, existe el problema de que el DBTL produce un material residual derivado del enlace estaño-carbono, como sustancias de dibutil- o tributil-estaño, que pueden ser perjudiciales o inaceptables debido a propiedades biocidas.

Según se explica más adelante (con referencia a la Tabla 2) se ha descubierto que el uso de octoato estannoso, que es un catalizador estándar en la producción de espumas de poliéter basadas en poliuretano, cuando se utiliza tradicionalmente en lugar del DBTL, no es eficaz. El octoato estannoso tiene tendencia a descomponerse rápidamente en presencia de cantidades residuales de humedad y/u oxígeno y/o con la temperatura, lo que puede desactivar el catalizador y afectar seriamente a la estabilidad del sistema espumoso en el contexto de las formulaciones de espuma PIPA HR.

El polioli modificado con polímeros PIPA mencionado más arriba se obtiene por reacción de un alcohol de amina o aminoalcohol con un poliisocianato orgánico (con dos o más grupos isocianato) en presencia de un polioli, el aminoalcohol reaccionando al menos de modo predominante, polifuncionalmente, con el isocianato. El aminoalcohol tiene uno o más grupos hidroxilo (OH) y también uno o más grupos amino, primarios, secundarios o terciarios ($-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$) y se forma un producto de poliadición con el poliisocianato. El producto de poliadición puede mezclarse (por ejemplo como solución o dispersión estable) y/o combinarse químicamente (como por copolimerización) con el polioli.

La reacción de poliadición puede catalizarse empleando organometales como aquellos normalmente utilizados como catalizadores en la reacción de la espuma de poliuretano isocianato/polioli como se menciona más arriba.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador que pueda sustituir eficazmente al DBTL, particularmente en el contexto de la producción de un polioliol modificado con polímeros PIPA y la producción de espumas de poliuretano donde se utilizan formulaciones de polioliol HR modificado con polímeros, y que pueda ser tan efectivo como el DBTL, evitando los problemas medioambientales del enlace estaño-carbono asociados a los residuos dibutil- y tributil-estaño.

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona así un método para preparar un polioliol modificado con polímeros donde un aminoalcohol se somete a reacción con un poliisocianato orgánico en presencia de un polioliol y al menos un catalizador que es una sal metálica de un ácido orgánico, reaccionando el aminoalcohol al menos de forma predominante, de forma polifuncional, con el poliisocianato, donde el o el al menos un catalizador citado está presente en una proporción de 0,005-0,050 mMol/100 g de polioliol y es uno o más de una sal metálica de ricinoleato, dilaurato estannoso, dipalmitato estannoso, dioleato estannoso, octoato de cinc, dineodecanoato de cinc o trineodecanoato de bismuto, y donde la viscosidad del polioliol modificado con polímeros oscila entre 2.250 y 4.500 mPa·s, medida a 25°C utilizando un viscosímetro Brookfield o compatible.

Las referencias aquí a la viscosidad han de entenderse como las viscosidades calculadas a 25°C utilizando un viscosímetro de Brookfield o uno compatible con Brookfield. La viscosidad se mide típicamente después de 30 minutos con un husillo a 100 rpm utilizando un viscosímetro de cilindro coaxial giratorio (del tipo Searle), como el viscosímetro Haake VT 550. El husillo puede ser un rotor SV DIN 53019.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que la reacción de aminoalcohol-polioliol-isocianato puede catalizarse eficazmente para producir materiales de polioliol modificado con polímeros útiles y estables empleando catalizadores de carboxilato metálico sin enlaces carbono-metal. Por tanto, se pueden evitar los problemas de toxicidad asociados a los catalizadores de carbono-metal, como el dilaurato de dibutylestaño (DBTL).

Además, se ha descubierto que los materiales de polioliol modificado con polímeros resultantes pueden utilizarse para obtener productos espumosos estables con las características estructurales deseadas comparables con, o incluso mejor que, los productos de espuma producidos empleando un polioliol modificado con polímeros convencional y utilizando DBTL como catalizador. Sin intención de limitación debido a cualquier descripción o mecanismo, se supone que estos beneficios provienen del uso de catalizadores sin enlaces carbono-metal en el contexto de una viscosidad de 2.250 a 4.500 mPa·s, con el resultado de nuevos polioles ventajosos modificados con polímeros con un diferente alcance o modo de reacción entre los grupos hidroxilo del aminoalcohol y el polioliol y los grupos isocianato. La viscosidad puede ser al menos 2.400 mPa·s o al menos 2.500 mPa·s.

Los catalizadores incluyen una o más sales de ricinoleato de metal, dilaurato estannoso, dipalmitato estannoso, dioleato estannoso, octoato de cinc, dineodecanoato de cinc o trineodecanoato de bismuto.

De acuerdo con la invención, se ha descubierto que el ricinoleato estannoso es particularmente útil. También se pueden utilizar otras sales metálicas, como ricinoleato de cinc, sodio o calcio.

Se ha descubierto que tanto en la producción del polioliol modificado con polímeros como en la producción de la espuma de poliuretano, el uso del catalizador de hidroxácido graso puede proporcionar una espuma HR PU de excelente calidad a pesar de la ausencia de enlaces metal-carbono. Se supone que la incorporación del grupo voluminoso de hidroxácido graso en el catalizador al lado del átomo de estaño o de otro átomo metálico puede evitar tanto la formación de especies inestables como, debido al impedimento estérico, el retraso de la hidrólisis del catalizador, favoreciendo la estabilidad de las formulaciones.

El uso del ácido ricinoléico es conocido en la producción de poliuretano, por ejemplo como se describe en la US 6194475 y también en la GB 1332700, pero no en relación con los sistemas de espuma de PU flexibles comparables con los mencionados en la presente invención, en particular espumas HR y sistemas de polioliol modificados con polímeros.

La invención proporciona también un método según se detalla más arriba que comprende además un paso de producir una espuma de poliuretano, paso que comprende la reacción del polioliol modificado con polímeros con un isocianato en presencia de un catalizador de carboxilato metálico para formar un material de poliuretano que es espumado, donde el catalizador es el mismo que el catalizador de carboxilato metálico utilizado para formar el polioliol modificado por polímeros.

En referencia al polioliol modificado con polímeros PIPA según se menciona más arriba y descrito con más detalle a continuación, el polioliol vehículo puede ser cualquier polioliol apropiado, por ejemplo un poliéterpolioliol, el

isocianato puede ser cualquier isocianato multifuncional adecuado, por ejemplo TDI o MDI, y el aminoalcohol puede ser cualquiera adecuado, por ejemplo trietanolamina – todos descritos, por ejemplo, en la US 4374209.

En referencia a la reacción de formación de la espuma de poliuretano, preferentemente se utiliza tanto el poliol modificado con polímeros como las formulaciones de HR, aunque también son posibles formulaciones que no sean HR.

Para la reacción para formar la espuma de poliuretano se puede utilizar un isocianato multifuncional tal como TDI o MDI y cualquier poliol o polioles adecuados que pueden utilizarse adicionalmente al poliol modificado con polímeros, por ejemplo poliéterpoliol.

La viscosidad deseada se alcanza seleccionando las proporciones del catalizador de carboxilato metálico y, si se desea, ajustando la proporción estequiométrica del isocianato. Es decir, se puede conseguir la viscosidad deseada como resultado de la combinación de la cantidad de isocianato y la cantidad de catalizador. Se ha descubierto que utilizando proporciones de catalizador relativamente bajas se pueden formar fácilmente polioles estables modificados con polímeros con una viscosidad dentro del rango deseado y que se pueden utilizar para obtener espumas estables de poliuretano, y, de hecho, una reducción de la proporción del catalizador puede mejorar ventajosamente la viscosidad y utilidad del poliol modificado con polímeros. Así, la concentración del catalizador de carboxilato metálico utilizado para producir el poliol modificado con polímeros preferentemente está en el rango de 0,0005-0,050 mMol/100 g de poliol, en particular 0,006-0,012.

Como se describe más adelante, se puede utilizar el isocianato en un rango índice de 90 a 120, de preferencia 95 a 110, en relación a la magnitud estequiométrica necesaria para producir una reacción con todos los grupos hidroxilo del aminoalcohol disponibles (índice 100), calculando el aminoalcohol como bifuncional.

Materias primas y formulaciones básicas:

Con respecto al poliol utilizado para obtener el poliol modificado con polímeros y/o la espuma de PU, éste puede ser de cualquier tipo apropiado. Típicamente se utilizan poliéterpolioles y poliésterpolioles en la producción de espumas de PU y, de acuerdo con la presente invención, se prefiere que el poliol sea en su totalidad o como mínimo predominantemente un poliéterpoliol. Cuando se utiliza un poliéterpoliol, éste es, de preferencia, en su totalidad o de modo predominante, un poliol reactivo, es decir contiene una cantidad significativa de extremos o puntas de óxido de etileno (EO), aunque también se pueden utilizar polioles por completo o predominantemente sin extremos EO o todos los polioles de óxido de propileno (PO). Los polioles adecuados pueden tener una funcionalidad OH de 2 a 6, particularmente de 2 a 4, y pueden tener un peso molecular (MW) en el rango de 400-20.000. También se pueden utilizar todos los tipos de otros polioles como aquellos derivados de recursos renovables (los llamados polioles de aceite naturales o NOP's), en estado puro o en mezcla, siempre que tengan las correctas características reactivas.

En el sector técnico es bien conocido el método de utilizar polioles mixtos con el fin de variar la reactividad del sistema o proporcionar características deseadas a la espuma de PU resultante y, con la presente invención, aunque se prefiere generalmente el poliéterpoliol reactivo, se pueden usar otros polioles y mezclas de polioles según necesidad.

Ejemplos de poliéterpolioles que se pueden utilizar de acuerdo con la invención están descritos, por ejemplo, en las páginas 44-54 y 75-78 del Plastics Manual, Volumen 7, Poliuretanos, Becker/Braun, 2ª edición, publicada por Carl Hanser Verlag.

Así, por ejemplo, el poliol puede ser como sigue:

- I. Derivado de EO y PO y trimetilolpropano con una viscosidad (a 25 grados C) de 750-900 mPa.s, índice OH 35±2.

Todas las medidas de viscosidad (en mPa.s) se obtienen utilizando el viscosímetro Brockfield. El índice OH (índice hidroxilo) es un parámetro convencional que indica la concentración de grupos OH NCO-reactivos por unidad de peso en mgKOH/g.

$$\text{Índice hidroxilo (OH)} = \frac{56,1 \times \text{funcionalidad}}{\text{Peso molecular Poliol}} \times 1.000$$

También es posible utilizar aquellos polioles que ya contienen catalizadores incorporados, como se describen, por ejemplo, en la WO 03/016373A1. Igualmente también es posible utilizar mezclas de los poliéterpolioles arriba mencionados.

Un poliol preferente es un triol que es un aducto de óxido de propileno de glicerina y tiene un peso molecular del orden de 5.000. Ejemplos comerciales son Voranol 4820 (The Dow Chemical Company) o DESMOPHEN 44 WB 23 (antiguamente Desmophen 3223) (Bayer).

- 5 Con respecto al isocianato multifuncional, preferentemente éste es un diisocianato, en particular TDI (toluen-diisocianato). Sin embargo, se pueden utilizar, solos o en cualquier combinación apropiada, otros isocianatos multifuncionales que tengan preferentemente una funcionalidad de 2 a 5. Se puede utilizar el mismo isocianato tanto en la producción de PIPA como en la producción subsiguiente de la espuma o se pueden utilizar isocianatos diferentes.

Así, el isocianato multifuncional puede ser uno o más de:

- 10 TDI (todas las mezclas isoméricas de toluen-diisocianato).
MDI (metilen-difenil-isocianato)
que pueden ser versiones puras o polímeras (los llamados isocianatos aromáticos).

- 15 Más particularmente, el isocianato multifuncional es un poliisocianato que contiene dos o más grupos isocianato y se utilizan típicamente di- y/o triisocianatos comerciales estándar. Ejemplos de isocianatos adecuados son isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos, por ejemplo mezclas comercialmente existentes isómeros 2,4- y 2,6 de diisocianato-tolueno (=toluendiisocianato TDI), que se venden bajo el nombre comercial Caradate® T80 (Shell) o Voranate® T80 y T65 (The Dow Chemical Company). También se puede utilizar 4,4'-diisocianatodifenilmetano (=4,4'-metilenbis(fenilisocianato); MDI) y mezclas de TDI y MDI. Sin embargo también es posible utilizar prepolímeros de isocianato basados en TDI o MDI y polioles. También se pueden utilizar isocianatos mixtos (por ejemplo Desmodur® MT 58 de Bayer).
20 Ejemplos de isocianatos alifáticos son 1,6-hexametilen-diisocianatos o triisocianatos, como Desmodur® N100 ó N3300 de Bayer.

Las proporciones relativas entre el aminoalcohol y el isocianato que reaccionan para formar el PIPA, y el MW (peso molecular) del poliol pueden elegirse según necesidad.

- 25 Los cálculos habituales son los siguientes:

Para un PIPA 97/10 (índice 97, contenido polímero 10%) los requisitos son:

% de TEOA (trietanolamina) = $149 \text{ (peso molecular de TEOA)} \times 10 \text{ (\% de sólidos)} \text{ dividido entre } 149 + (174 \text{ (MW de TDI)} \times 97 \text{ (índice)}/100)$.

Es decir: TEOA = 4,69% , TDI = 5,31% y poliol básico = 90%.

- 30 En la práctica se puede determinar el índice hidroxilo del PIPA a partir de la relación:

$$\text{OH(PIPA)} = \text{OH(poliole básico)} \times (100 - \text{contenido de poliol}) / 100 + 377 \times \% \text{TEOA} / 100$$

donde OH(poliole) es el índice hidroxilo del poliol inicial, que puede ser típicamente 35, MW(NCO) es el peso molecular del isocianato, que es 174 para el TDI.

- 35 La viscosidad de PIPA varía de acuerdo con el índice de PIPA. Una viscosidad prepolimérica alta también puede tener propiedades ventajosas en lo que se refiere al control de la estabilidad durante el hinchamiento, donde se requiere, sin embargo las máquinas convencionales para plásticos celulares de poliéter en bloques no pueden funcionar con viscosidades por encima de 5.000 mPa·s.

- 40 La viscosidad se determina por la proporción del índice de isocianato usado, en relación a la cantidad teórica de isocianato en peso necesaria para producir la reacción con todos los grupos hidroxilo disponibles del aminoalcohol y también por la viscosidad original del poliol o de la mezcla de polioles utilizados para formar PIPA. El índice puede ser de 90 a 120, de preferencia 95 a 111.

También se pueden incorporar otros ingredientes como medios auxiliares o aditivos para formar PIPA.

Éstos incluyen, en particular, medios auxiliares como son agentes de extensión de cadena, reticulantes y terminadores de cadena.

- 45 Como agentes de extensión de cadena y/o reticulantes se pueden utilizar, por ejemplo, reactivos de isocianato de bajo peso molecular, compuestos difuncionales, como dietanolamina o agua, o compuestos de funcionalidad superior, como trietanolamina, glicerina o alcoholes de azúcar como sorbitol.

Como terminadores de cadena se pueden utilizar compuestos monofuncionales reactivos de isocianato, como son alcoholes monohídricos, aminas primarias y secundarias.

Incluso se pueden añadir otros agentes auxiliares conocidos en el sector, tales como agentes ignífugos, pigmentos o cargas.

- 5 La PIPA puede incorporar, o, antes de la formación de la espuma, puede mezclarse con otras sustancias. Se puede añadir, por ejemplo, un poliol sin reaccionar del mismo tipo o tipo diferente, por ejemplo para diluir el prepolímero con el fin de obtener una viscosidad más baja o para modificar la reactividad del sistema o las propiedades de la espuma resultante.

- 10 De modo típico para la producción de espumas, la PIPA se mezcla con agua y/u otro agente esponjante, isocianato, uno o más catalizadores y uno o más otros ingredientes, como puede ser un estabilizador de espuma.

El espumado puede realizarse por lotes o en continuo y la mezcla puede gasearse con nitrógeno.

Más en detalle, los ingredientes de espumado pueden comprender uno o más de:

- 15 a) Isocianatos, tales como isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos. Ejemplos son compuestos comerciales de isómeros 2,4- y 2,6- de di-isocianatotolueno (=toluildisocianato TDI). Los nombres comerciales son Caradate® T80 de Shell, Voranate® T80 y T65 de The Dow Chemical Company. También es posible utilizar 4,4'-diisocianatodifenilmetano (=4,4-metilenbis(fenilisocianato); MDI) y mezclas de MDI y TDI.

- 20 Además también se pueden utilizar prepolímeros de isocianato basados en TDI o MDI y polioles. Otra posibilidad serían isocianatos modificados o mixtos (por ejemplo Desmodur® MT58 de Bayer). Ejemplos de isocianatos alifáticos son 1,6-hexametilen diisocianatos o triisocianatos, por ejemplo Desmodur® N100 o N3300 de Bayer.

El isocianato puede ser el mismo o puede ser diferente del isocianato utilizado para obtener la PIPA.

- 25 b) Agua, preferentemente 0,5 a 10 partes en peso por cien partes de poliol o PIPA o mezcla de poliol/PIPA en peso.

- c) También se puede utilizar como agente acidional de espumado CO₂ líquido.

- 30 d) Opcionalmente también se pueden utilizar otros aditivos, en particular aquellos bien conocidos en la técnica de las espumas de PU, otros catalizadores como octoato de cinc u otros carboxilatos metálicos arriba descritos; estabilizadores de espuma conocidos en la técnica, por ejemplo surfactantes específicos de silicona como es la serie Tegostab® de Goldschmidt o la serie Silbyk® de BYK-Chemie; agentes extensores de cadena y/o reticulantes, como dietanolamina, glicerina, sorbitol; así como agentes ignífugos y cargas. Estos aditivos y otros conocidos en la técnica en relación con los procesos convencionales de formación de espumas pueden utilizarse en cualquier combinación.

- e) Nitrógeno para el gaseado y el control de la estructura de células (tamaño y distribución de tamaño).

- 35 Para producir la espuma también es posible, en caso necesario, trabajar bajo presión reducida o sobrepresión; las condiciones de procesamiento correspondientes se publican, por ejemplo en la US 5.194.453.

- f) En esta formulación se pueden utilizar, adicionalmente, aditivos para reducir/eliminar la fluencia en frío. Éstos incluyen, por ejemplo, Ortegol 204 de Goldschmidt o el aditivo experimental LPX 21205 de Byk.

- 40 A continuación se describe la invención en referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1-3 Formación de muestras de PIPA (Tabla 1)

- 45 Se prepararon tres muestras de poliol modificado con polímeros PIPA con las referencias PIPA 1, 2, 3 (respectivamente Ejemplos 1, 2, 3) por reacción de trietanolamina con diisocianato de tolueno (TDI) en presencia de un vehículo de poliol y también un catalizador orgánico de metal, esto es: DBTL en el caso de PIPA 1, octoato estannoso en el caso de PIPA 2 y ricinoleato estannoso en el caso de PIPA 3.

- 5 La trietanolamina se añadió a 1.000 g de poliol en un matraz abierto de 1,5 litros. Se agitó la mezcla durante 15 segundos. Se añadió el TDI agitando durante otros 15 segundos. Se añadió el catalizador diluido en el poliol con ayuda de una jeringa y se agitó la mezcla durante 10 segundos. Se tapó el matraz y se midió la viscosidad después de 24 h y 72 h. El producto de poliadición resultante se formó como una dispersión estable en el poliol portador.

En la Tabla 1 se indican las viscosidades después de reposo durante 3 días.

Las proporciones aquí y en otras Tablas son partes por cien partes en peso con relación a 100 partes de poliol.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	PIPA 1 de ref. (no parte de la invención)	Contraejemplo PIPA 2 (no de la invención)	Ejemplo de la invención PIPA 3
Desmophen 3223	100	100	100
Trietanolamina	5,2	5,2	5,2
TDI Voranate T 80	6,2	6,2	6,7
Laurato de dibutilestaño	0,03		
Octoato estannoso		0,02	
Kosmos EF			0,01
Viscosidad (25°C) tras 3 días (mPa.s)	3320	2120	3360

10

Ejemplos 4-5 Comparación de espumas hechas con PIPA 1 (DBTL) y PIPA 2 (octoato estannoso) (Tabla 2)

- 15 Los polioles modificados con polímeros PIPA preparados de acuerdo con PIPA 1 y PIPA 2 de los ejemplos 1, 2 se mezclaron con diisocianato de tolueno acuoso y otros polioles y se preparó una espuma en presencia de catalizadores según se puede ver de la Tabla 2.

Los métodos de ensayo de la espuma utilizados en este documento son los siguientes:

- 20 Densidad (kg/m³) DIN EN ISO 845.
 Deformación bajo carga de compresión (CLD) en kPa y histéresis (%) DIN EN ISO 3386-1.
 Caudal de aire (cfm) y rebote de bolas (%) ASTM 1564-72.
 Resistencia a la tracción (kPa) y alargamiento (%) DIN EN ISO 1799.
 Deformación permanente por compresión (%) DIN EN ISO 1856.

El producto resultante era una espuma estable en el caso del Ejemplo 4 – PIPA 1 (DBTL), pero colapsó en el caso del ejemplo 5 – PIPA 2 (octoato estannoso). La viscosidad de PIPA 2 era demasiado baja.

Tabla 2

	Ejemplo 4 (no de la invención)	Ejemplo 5 (no de la invención)
PIPA 1	100	
PIPA 2		100
Voranate T 80	33,1	33,1
Agua (total)	2,335	2,335
Tegostab B 8681	0,5	0,5

DEOA 90%	0,72	0,72
Ortegol 204	1,2	1,2
Sn-Oct. 33% DOP	0,2	0,2
Espuma	Estable	Colapso

Ejemplos 6-16 Comparación de espumas estándar con espumas de acuerdo con la invención (Tablas 3-5)

Las Tablas 3, 4, 5 muestran varias formulaciones de espumas de poliuretano.

- 5 La Tabla 3 muestra dos Ejemplos (7, 8) de acuerdo con la invención comparados con una fórmula estándar de referencia DBTL/octoato estannoso (Ejemplo 6).

La Tabla 4 muestra tres ejemplos (10, 11, 12) (dos de acuerdo con la invención) comparados con una fórmula de referencia estándar DBTL/octoato estannoso (Ejemplo 9) y un Ejemplo fallido (Ejemplo 12).

- 10 La Tabla 5 muestra dos ejemplos (14, 15) de acuerdo con la invención, comparados con una fórmula estándar de referencia DBTL/octoato estannoso (Ejemplo 13) y un Ejemplo fallido (Ejemplo 14).

Los Ejemplos muestran en cada caso que se puede utilizar ricinoleato en la preparación del polirol modificado con polímeros PIPA en sustitución del DBTL o del octoato estannoso y se obtiene una espuma HR con excelentes características a pesar del uso de un catalizador sin un enlace metal-carbono.

- 15 Los ejemplos muestran el uso de ricinoleato para la reacción de formación de PIPA y/o para la reacción de formación de la espuma PU en varias combinaciones, solo y con otros catalizadores organometálicos convencionales.

Tabla 3

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
	Estándar (no de la invención)	Ejemplo (no de la invención)	Ejemplo de la invención
PIPA 1	100		
PIPA 2			
PIPA 3		100	100
Voranate T-80	22,6	33,6	33,6
Agua (total)	2,33	2,333	2,333
Tegostab B 8681	0,5	0,5	0,5
DEOA 90%	0,72	0,72	0,72
Ortegol 204	1,7	1,7	1,7
Sn.Oct 33% DOP	0,15	0,15	-
Kosmos EF	-	-	0,15
Espuma	Estable	Colapso	Estable
Densidad (kg/m ³)	38,2	46,4	41,4
40% CLD (kPa)*	3,54	5,19	4,12
Caudal de aire	3,5	2,9	4,9

(CFM)**			
*Deformación por carga de compresión			
**Piés cúbicos por minuto			

Tabla 4

	Ejemplo 9 (no de la invención)	Ejemplo 10 (no de la invención)	Ejemplo 11	Ejemplo 12 (no de la invención)
	Estándar		Ejemplo de la invención 2	Ejemplo fallido
PIPA 1	100			
PIPA 2				100
PIPA 3		100	100	
Voranate T-80	33,1	33,1	33,1	33,1
Agua (total)	2,335	2,335	2,335	2,335
Tegostab B 8681	0,5	0,5	0,5	0,5
DEOA 90%	0,72	0,72	0,72	0,72
Dabco 33LV	0,2	0,2	0,2	0,2
Sorbex RS	0,71	0,71	0,71	0,71
Sn-Oct 33% DOP	0,2	0,2		0,2
Kosmos EF	-	-	0,25	
Espuma	Estable	Estable	Estable	Inestable
Densidad (kg/m3)	40,8	45,3	40,5	
40% CLD (kPa)	3,17	4,15	3,5	
Caudal de aire (CFM)	5,5	4,8	6,0	

Tabla 5

	Ejemplo 13 (no de la invención)	Ejemplo 14 (no de la invención)	Ejemplo 15
	Estándar	Ejemplo fallido	Ejemplo de la invención 2
Desmophen 3223	85	85	85
PIPA 1	15		
PIPA 2		15	
PIPA 3			15
Voranate T-80	41,2	41,2	41,2

Agua (total)	2,81	2,81	2,81
Tegostab B 8681	0,3	0,3	0,3
DEOA 90%	1,45	1,45	1,45
Ortegol 204	3,0	3,0	3,0
Sn-Oct 33% DOP	0,12	0,12	-
Kosmos EF	-	-	0,3
Espuma	Estable	Colapso	Estable
Densidad (kg/m3)	42,9		39
40% CLD (kPa)	2,9		2,0
Caudal de aire (CFM)	6		5,9

Explicación de ingredientes y parámetros

Desmophen 3223 es un poliéterpoliol reactivo con un terminal óxido de etileno, MW aproximadamente 5.000, producido por Bayer AG.

- 5 Voranate T80 es un diisocianato de tolueno producido por la Dow Chemical Company.

Kosmos EF es un ricinoleato estannoso producido por Evonik Goldschmidt GmbH.

La viscosidad se mide en mPa·s y se utiliza un Viscosímetro Haake VT 550.

Tegostab B8681 es un estabilizador de silicona/regulador de células de Evonik Goldschmidt GmbH.

Ortegol 204 es un conjunto auxiliar patentado de catálisis/procesamiento de Evonik Goldschmidt GmbH.

- 10 DABCO 33LV es una trietilendiamina al 33% en propilenglicol producida por Air Produkts y Chemicals Inc.

Se realizaron más comparaciones como sigue:

1. Catalizadores de metal

La Tabla 6 muestra la lista de catalizadores utilizados para obtener los PIPAs.

Tabla 6

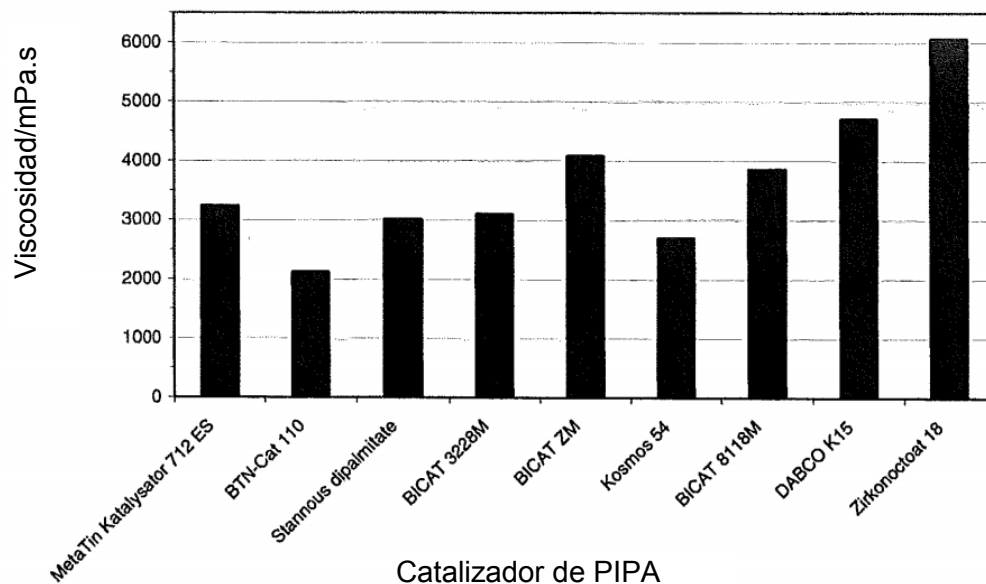
- 15 Catalizadores utilizados para obtener PIPA

	Catalizador			Número de carbonos	Longitud cadena
	Nombre comercial	Nombre químico	Suministrador		
20	Meta Tin Katalysator 712 ES	Dilaurato de dibutilestano	Acima Chemical Industries LTd.Inc	12	12
	BTN-Cat 110	octoato estannoso	BNT Chemicals GmbH, Bitterfeld	8	6
25	Dipalmitato estannoso	Dipalmitato estannoso	CityChemical LLC	16	16

	BICAT 3228 M	octoato de zinc	The Shepherd Chemical Company	8	6
5	BICAT ZM	neodecanoato de cinc	The Shepherd 10 Chemical Company	10	8
	Kosmos 54	ricinoleato de cinc	Evonik Goldschmidt GmbH	18	18
10	BICAT 8118 M	Neodecanoato de bismuto	The Shepherd 10 Chemical Company	10	8
	DABCO K15	octoato potásico	Air Products	8	6
15	Zirkonoctoat 18	octoato de circonio	Acima Chemical Industries Ltd.Inc.	8	6

20 Con el fin de conseguir una comparación adecuada de los catalizadores se utilizó la misma cantidad en mol para preparar el PIPA que en el Ejemplo 1 de la Tabla 1, es decir correspondiente a 0,03 php de DBTDL o 0,046742 mMol del catalizador por 100 gramos de poliol con 6,2 php TDI, y la viscosidad se midió según el ejemplo 1 después de 72 h.

El PIPA resultante proporcionó las viscosidades indicadas en la Figura 1.



Todos los catalizadores resultaban en dispersiones de PIPA utilizables.

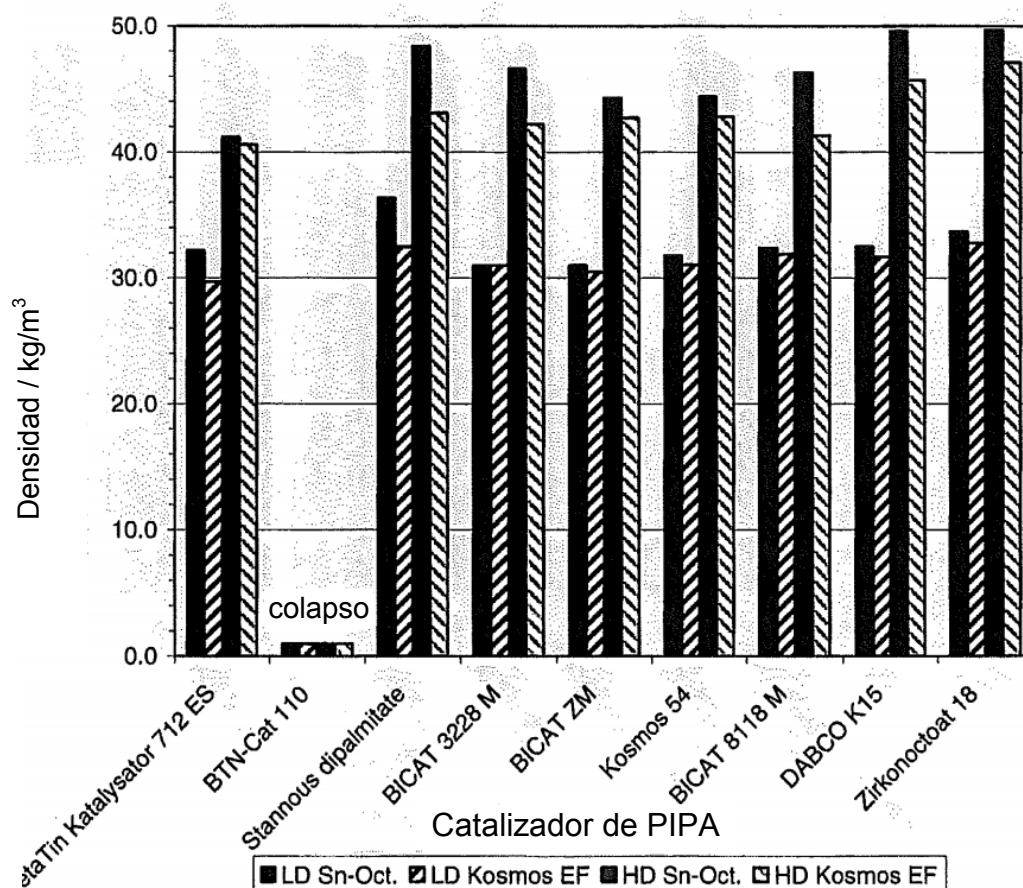
25 Todos los PIPAs se usaron para preparar espuma según dos formulaciones descritas en la Tabla 7, con SO, Kosmos EF y, en determinados casos, el mismo catalizador utilizado para el PIPA que el catalizador de espumado.

Tabla 7 Formulaciones de espuma

	Alta densidad (HD)	Baja densidad (LD)
PIPA	100	83
Desmophen 3223		17
Voranate T-80	33,1	42,6
Agua (total)	2,34	3,03
Tegostab B 8681	0,5	0,5
DEOA 90%	0,72	0,8
Ortegol 204	1,2	1,82
Sn-Oct 33% DOP (Kosmos EF)	0,15/ (0,15)	0,2/ (0,15)
Índice	97	104

Las características resultantes de la espuma se resumen en la siguiente Figura.

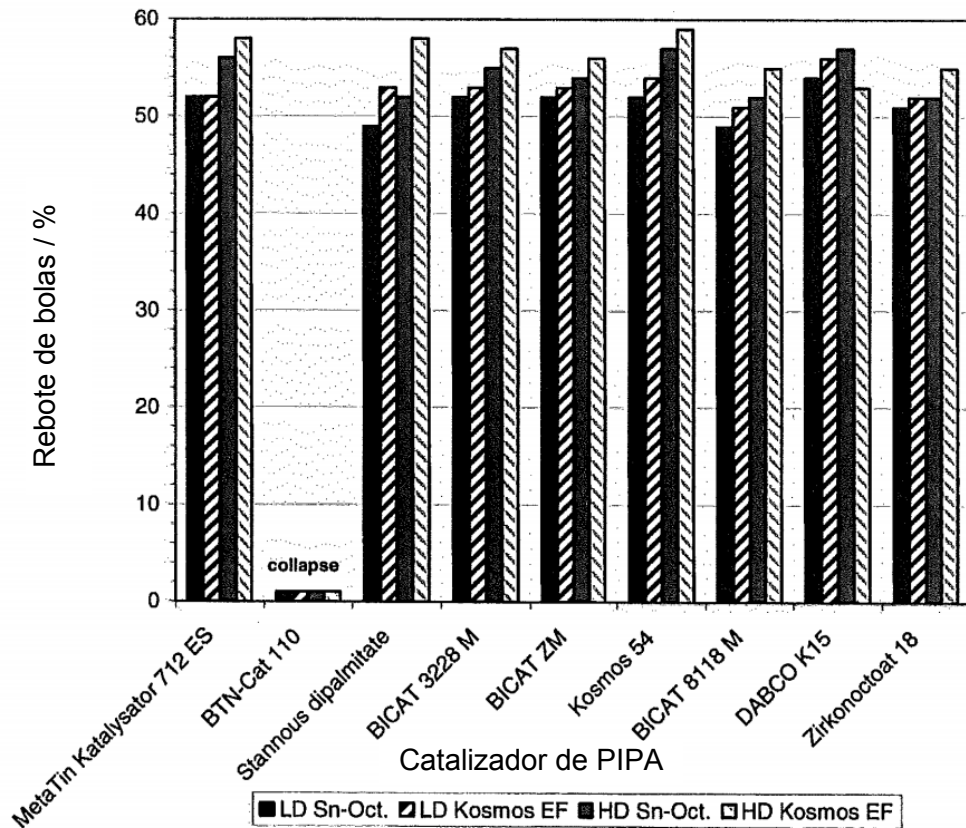
FIGURA 2: Densidad de espumas de cajón preparadas según las formulaciones de la Tabla 2.



En todos los casos las espumas preparadas con Kosmos EF como catalizador de curado de la espuma tenían una densidad inferior (es decir son menos estables) que las espumas preparadas con octoato estannoso.

- 5 También era mejor la tendencia de otras características. Por ejemplo, el rebote de bolas de virtualmente todas las espumas basadas en Kosmos EF era superior al del caso de SO, es decir la espuma era más elástica/resiliente según se muestra en la figura 3.

FIGURA 3: Rebote de bolas de espumas de caja preparadas según las fórmulas indicadas en la Tabla 7.



- 10 Esto demuestra la importancia del uso de dispersiones de PIPA con viscosidades desde 2.250 a 4.500 mPa·s, que se pueden obtener fácilmente mediante el uso de ciertos catalizadores metálicos, por lo demás con formulaciones convencionales, donde estos catalizadores son mejores en este contexto que el octoato estannoso. También se puede ver que el ricinolato de estaño (Kosmos EF) es un catalizador mejor que SO para el espumado.

- 15 Otro ejemplo de las ventajas de una PIPA basado en Kosmos EF y con Kosmos EF como catalizador del espumado se puede ver en la Tabla 8:

Tabla 8

	Referencia	Invencción
PIPA 1	85	
PIPA 3		70
Desmophen 3223	15	30
Voranate T-80	33,1	34,5
Agua (total)	2,34	2,34

ES 2 671 706 T3

Silbyk 9715	0,1	0,1
DEOA 90%	0,72	0,9
Ortegol 204	1,4	1,8
Sn-Oct 33% DOP/ Kosmos EF	0,15	0,2
Índice	99	103
Densidad (kg/m3)	38,8	38,6
40% CLD (kPa)	3,32	3,05
Histéresis (%)	24,9	20,3
Alargamiento (%)	105	121
Caudal de aire (cfm)	4,5	5,3
Rebote de folas (%)	59	65
75% C.fijo (%)	4,2	3,8

Naturalmente se entiende que la invención no pretende limitarse a los detalles de los Ejemplos arriba dados solamente a modo ilustrativo.

Reivindicaciones

1. Método para la producción de un poliol modificado con polímero donde se hace reaccinar un aminoalcohol con un poliisocianato orgánico en presencia de un poliol y al menos un catalizador que es una sal metálica de un ácido orgánico, reaccionando el aminoalcohol como mínimo predominantemente de modo polifuncional con el isocianato, donde el o el al menos dicho catalizador está presente en una proporción de 0,005-0,050 mMol/100 g de poliol y es uno o más de una sal de ricinoleato metálica, dilaurato estannoso, dipalmitato estannoso, dioleato estannoso, octoato de cinc, dineodecanoato de cinc o trineodecanoato de bismuto, y donde la viscosidad del poliol modificado con polímero es de 2.250 a 4.500 mPa·s medida a 25°C usando un viscosímetro de Brookfield o un viscosímetro compatible con Brookfield.
2. Método según la reivindicación 1, donde la viscosidad es al menos 2.400 mPa·s.
3. Método según la reivindicación 1, donde la viscosidad es al menos 2.500 mPa·s.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el aminoalcohol es trietanolamina.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el poliol es como mínimo predominantemente un poliéterpoliol.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el isocianato se selecciona entre TDI (diisocianato de tolueno) y MDI (metilen difenil isocianato).
7. Método según la reivindicación 6, donde el índice de isocianato es 90-120.
8. Método según la reivindicación 7, donde el índice de isocianato es 95 a 111.
9. Método según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de producir una espuma de poliuretano, etapa que comprende la reacción del poliol modificado con polímero con un isocianato en presencia de un catalizador de carboxilato metálico para formar un material de poliuretano que es espumado, donde el catalizador es el mismo que el catalizador de carboxilato metálico utilizado para formar el poliol modificado con polímero.