

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 078**

51 Int. Cl.:

B01J 31/04 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2012 PCT/US2012/040652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13002963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2012 E 12727028 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2726201**

54 Título: **Reducción de las emisiones en espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

29.06.2011 US 201161502570 P

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

20.11.2019

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BURDENIUC, JUAN JESUS;
THURAU, COURTNEY THOMPSON;
KELLER, RENEE JO y
ARNOLD, ALLEN ROBERT, JR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 732 078 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

Reducción de las emisiones en espuma de poliuretano

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano flexible de célula abierta que comprende la selección de ciertos ácidos carboxílicos en combinación con un grupo específico de catalizadores de gelificación de aminas terciarias que tienen grupos reactivos al isocianato que producen espuma con emisiones químicas relativamente bajas.

10 La producción de espuma de poliuretano flexible de célula abierta requiere el uso de una variedad de aditivos y cada uno de ellos desempeña un papel clave en la determinación de las características finales y de las propiedades físicas del producto. Aunque estos aditivos representan un pequeño porcentaje en la formulación general y se espera que las emisiones sean relativamente bajas, los cada vez mayores requisitos medioambientales de bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en productos terminados ha colocado requisitos adicionales sobre los aditivos para menores emisiones mientras se mantiene el comportamiento de la espuma. Así, una mayor
15 vigilancia de las emisiones relacionadas con catalizadores, tensioactivos y cualquier otro componente presente en la formulación de espuma de poliuretano se ha vuelto más frecuente y esta tendencia es ahora global. Los fabricantes de poliuretano necesitan aditivos sin emisiones que puedan comportarse como los productos estándares convencionales menos respetuosos con el medio ambiente. Es bien sabido que el procedimiento de fabricación convencional para fabricar espumas de poliuretano requiere el uso de aditivos que son emisivos. Aminas terciarias tales como trietilendiamina y bis(dimetilaminoetil)éter son patrones normales utilizados por la industria para producir
20 espumas de poliuretano. La velocidad de producción y las propiedades físicas finales son un reflejo de la combinación de catalizadores. Aunque estos catalizadores son ampliamente utilizados, hay varios problemas ambientales y de calidad resultantes de la volatilidad de estos productos.

25 Una de las estrategias utilizadas para reducir las emisiones de la espuma se basó en la introducción de grupos funcionales en los catalizadores de amina terciaria capaces de reaccionar con la funcionalidad isocianato. Usando este enfoque, los catalizadores de amina terciaria permanecían covalentemente unidos al polímero de poliuretano impidiendo su liberación al medio ambiente. Este enfoque puede tener algunas limitaciones porque la amina terciaria funcionalizada puede reaccionar con isocianato prematuramente causando efectos secundarios no deseados como la terminación de la cadena de polímero que daría lugar a propiedades físicas deficientes, excesiva apertura de la célula o colapso de la espuma o excesiva reticulación que puede dar como resultado una importante contracción y una deficiente estabilidad dimensional. Otro enfoque alternativo para reducir el olor y las emisiones se basa en la
30 utilización de materiales con cada vez mayor peso molecular y/o polaridad. Productos como dimetilaminopropilurea, bis(dimetilaminopropil)urea, bis(dimetilaminopropil)amina y N,N-bis(dimetilaminopropil)-N-(2-hidroxipropil)amina pueden proporcionar propiedades físicas aceptables en comparación con los patrones de la industria mientras que la mayoría de los catalizadores reactivos convencionales no siempre pueden alcanzar los requisitos de los actuales
35 consumidores y fabricantes. El uso de estos catalizadores puede reducir significativamente las emisiones globales de la espuma. Sin embargo, los artículos terminados producidos no están de ninguna manera libres de emisiones y los valores de VOC y FOG pueden alcanzar varios cientos de ppm según el procedimiento de detección VDA 278.

40 Al fabricar espuma de poliuretano flexible, los ácidos carboxílicos se añaden normalmente a la formulación de poliuretano para ralentizar la actividad de la amina terciaria y evitar un rápido aumento de la viscosidad que permite una operación de llenado de los moldes más eficiente especialmente en los casos en que se necesitan moldes con formas y geometrías complejas. Este enfoque permite el llenado de pequeñas cavidades y huecos minimizando el número de artículos defectuosos. Los ácidos más normalmente utilizados para este fin son monoácidos como ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico y similares. Estos ácidos, sin
45 embargo, son conocidos por estar débilmente unidos al polímero causando de ese modo emisiones significativas incluso en presencia de aminas terciarias que contienen funcionalidades isocianato reactivas. La estrategia típica utilizada para minimizar la emisión de ácidos es similar a la ya descrita para catalizadores de amina terciaria. En otras palabras, el uso de ácidos carboxílicos que contienen grupos funcionales capaces de reaccionar con isocianato puede hacer que el ácido carboxílico resulte inmovilizado en el polímero de poliuretano. Sin embargo, este enfoque tiene una limitación similar a las ya descritas para aminas terciarias no emisivas. El ácido carboxílico funcionalizado
50 puede reaccionar con el isocianato causando efectos no deseados como la terminación de la cadena de polímero que daría lugar a deficientes propiedades físicas, excesiva apertura de la célula o colapso de la espuma, así como la excesiva reticulación que puede dar como resultado una excesiva contracción y una deficiente estabilidad dimensional en función de la elección del ácido funcionalizado.

55 La publicación de patente de EE.UU. n.º US2007/0197760 A1 divulga un catalizador para la producción de poliuretano que no es corrosivo y muestra un retraso efectivo de la acción del catalizador. Los catalizadores comprenden una mezcla de una amina terciaria emisiva y un ácido carboxílico saturado representado por la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ donde n es un número entero de 2 a 14. Sin embargo, la combinación de catalizador y ácido empleada en el documento US2007/0197760 A1 conducen a espuma con altas emisiones.

La patente de EE.UU. n.º 6.387.972 divulgó un procedimiento mejorado para realzar el comportamiento de la espuma de poliuretano. La espuma de poliuretano se prepara por reacción entre un poliisocianato y un componente polifuncional reactivo con isocianato en el que dichas reacciones se llevan a cabo en presencia de catalizadores compuestos de (a) un catalizador de amina terciaria específico reactivo seleccionado del grupo que consiste en bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, bis(dimetilaminopropil)amina, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilamino)-2-propanol, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y sus mezclas; y (b) al menos una sal de ácido carboxílico del compuesto de amina terciaria específico reactivo seleccionado del grupo que consiste en sales de ácido hidroxil-carboxílico y sales de ácido halo-carboxílico. El ácido hidroxil-carboxílico da como resultado menores emisiones de la espuma debido a la inmovilización causada por su reacción con isocianato. Sin embargo, este enfoque tiene la desventaja de que se necesita exceso de isocianato para hacer que el ácido resulte inmovilizado y esta reacción influye negativamente en las propiedades físicas de la espuma de poliuretano. También, el ácido inmovilizado no puede migrar libremente a través de la espuma por lo que es un agente de bloqueo ineficaz.

La patente de EE.UU. n.º 6.432.864 divulgó un nuevo catalizador de aminas de bloqueo de ácidos y su uso en la preparación de espumas de poliuretano. El catalizador de amina de bloqueo de ácido se fabrica normalmente combinando una amina terciaria con un ácido preparado a partir de un anhídrido cíclico orgánico y un glicol. Dado que el ácido producido por la reacción de un glicol con un anhídrido produce un producto que contiene un grupo hidroxilo, la espuma de poliuretano fabricada con este ácido requiere más isocianato para contabilizar el grupo OH. Además, el alcohol-ácido puede detener el crecimiento del polímero debido a la presencia de un solo grupo hidroxilo en la molécula que puede tener un impacto perjudicial sobre las propiedades físicas de la espuma. Además, el procedimiento produce una funcionalidad éster que es hidrolíticamente inestable causando el cambio en la reactividad a medida que el sistema de formulación de poliuretano envejece.

La patente de EE.UU. n.º 4.066.580 divulgó un procedimiento para la fabricación de grupos uretano que contenían espuma de poliisocianurato producida por la mezcla de poliisocianatos y polioles y agentes espumantes, auxiliares y aditivos en presencia de un sistema de co-catalizadores que consiste en un 1,3,5-tris(N,N-dialquilaminoalquilo)-s-hexahidrotiazina y un ácido orgánico mono- o poli-carboxílico, un poliésterol con un índice de acidez mayor que 4 o un mono-éster de ácidos policarboxílicos. En particular, la invención describe un procedimiento en el que el tiempo de crema y los tiempos de subida pueden variar mediante el uso de un catalizador particular que consiste en 1,3,5-tris (N,N-dialquilaminoalquilo)-s-hexahidrotiazina y ácidos carboxílicos orgánicos, monoésteres de los ácidos o poliésteroles con índices de acidez mayores que 4. Así, la invención utiliza ácidos y poliácidos pero con el fin de controlar las condiciones de procesamiento de una espuma de PIR producida específicamente con 1,3,5-tris(N,N-dialquilaminoalquilo)-s-hexahidrotiazina.

La patente de EE.UU. n.º 7.351.859 divulgó una sal de ácido carboxílico-amina terciaria, donde el ácido carboxílico y la amina terciaria se seleccionan de tal forma que la sal catalizador es bloqueada a temperatura ambiente y se desbloqueará a temperatura elevada. El compuesto es útil como catalizador de uretano activado por calor. Esta divulgación de la invención se refiere específicamente al uso de ácido oxálico y/o ácido salicílico en combinación con un cierto catalizador de amina terciaria que puede contener un grupo reactivo isocianato. Esta invención no está dirigida para fabricar espuma de poliuretano estable envejecida en húmedo y de baja emisión, sino más bien a un procedimiento para fabricar espuma en la que las sales carboxilato de amina terciaria de ácido oxálico y ácido salicílico se desbloquean a temperaturas superiores. El uso de Polycat® 8, o Polycat® 5 daría como resultado productos de espuma con altas emisiones debido a la falta de un grupo reactivo isocianato. Por otro lado, Dabco® T, Dabco® DMEA y Jeffcat® ZR70 darán como resultado una espuma con deficientes propiedades físicas envejecida en el medio ambiente y en húmedo, como se muestra en el ejemplo 1. Polycat® 15 puede dar espuma con aceptables propiedades físicas y emisiones. Sin embargo, Polycat® 15 utilizado en combinación con ácido oxálico puede tener varios problemas medioambientales. Las pruebas de emisión estándares de espuma flexible se realizan normalmente a 120 °C y el ácido oxálico sublima a temperaturas de 100 °C. Por lo tanto, cualquiera de estas combinaciones de ácido oxálico-catalizador genera emisiones corrosivas que son inaceptables para su uso, por ejemplo, en aplicaciones en automoción donde los consumidores finales podrían estar expuestos a emanaciones ácidas y corrosivas. El ácido oxálico es particularmente muy corrosivo debido a su muy elevada acidez ($pK_a = 1,27$). Esto también presenta un problema grave para el interior del automóvil, ya que durante los días de verano las temperaturas dentro de un automóvil pueden ser muy altas, causando emisiones de ácido oxálico que corroen las partes metálicas o dañan otros materiales. Por otro lado, el ácido salicílico tiene la desventaja de tener un grupo reactivo al isocianato que tiene las limitaciones de movilidad química y de terminación de la cadena de polímero comentadas anteriormente.

La patente de EE.UU. n.º 5.464.560 divulga un ácido orgánico que tiene al menos dos grupos carboxílicos, sin grupos de aminas terciarias y una pK_a de hasta 3,1 se añade a un agente de soplado de HCFC o a una composición, preferiblemente una composición reactiva al isocianato en la que un agente soplante de HCFC está presente para reducir la descomposición del agente soplante de HCFC. Las composiciones resultantes son útiles en la producción de espumas de poliisocianurato, poliuretano y/o poliurea. El uso de ácido orgánico en presencia de HCFC volátiles producirá espuma con altos niveles de emisión muy indeseables en aplicaciones de espuma flexible de célula abierta.

La patente de EE.UU. n.º 6.576.682 se refiere al uso combinado de sales metálicas de ácido ricinoleico con catalizadores de amina reactivos en la preparación de espumas de poliuretano y sus soluciones en disolventes acuosos u orgánicos en la preparación de espumas de poliuretano en combinación con aminas reactivas. La finalidad de la invención es reducir las emisiones de ácidos volátiles resultantes de la descomposición hidrolítica de sales de octoato de estaño. Esta patente describe las emisiones causadas por mono-ácidos carboxílicos orgánicos como el ácido 2-etilhexanoico y aumentando el peso molecular del ácido e incorporando la funcionalidad hidroxilo como en el ácido ricinoleico ayudaron a minimizar las emisiones de ácidos. También ilustra el hecho de que el uso de ácidos carboxílicos orgánicos estándar de fórmula R-CO₂H en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo puede conducir a emisiones orgánicas de la espuma.

El documento WO 2008/089411 A1 divulga un procedimiento para hacer una espuma de poliuretano que comprende: combinar un ácido polimérico y una amina terciaria para formar un catalizador; y combinar el catalizador, un isocianato, y un polioli para formar un poliuretano. En algunos ejemplos se utiliza ácido láctico.

El documento US 2005/027002 A1 divulga un procedimiento para la fabricación de poliuretano, que comprende: combinar un diisocianato, un polioli y un catalizador, en el que el catalizador es una sal de amina terciaria-ácido carboxílico que es bloqueado a temperatura ambiente y llega a desbloquearse a una temperatura elevada, y calentar la composición resultante para desbloquear la sal y de ese modo polimerizar la composición para formar una composición de poliuretano.

El documento WO 2009/115540 A2 divulga el uso de un sistema de poliuretano que comprende a) poliisocianatos, b) al menos un compuesto reactivo a isocianato, c) al menos una sal de ácido carboxílico de un catalizador de amina, d) opcionalmente más catalizadores, e) opcionalmente, un extensor de cadena reactivo que tiene al menos dos grupos reactivos al isocianato, al menos un grupo opuesto reactivo al isocianato es un grupo NH primario libre, y f) opcionalmente aditivos adicionales para la producción de partes sándwich de poliuretano, en donde el poliuretano que contiene partes de sándwich de la capa central y obtiene porciones sándwich de poliuretano por compresión de la capa central tiene una forma tridimensional, y en donde, basado en un equivalente de amina del catalizador de amina, se incluyen de 0,5 a 1,5 equivalentes de grupos ácidos de un ácido carboxílico.

Hay una necesidad en esta técnica de una espuma mejorada y un procedimiento de fabricación de espuma que tiene emisiones reducidas.

Breve resumen de la invención

La presente invención resuelve problemas asociados con catalizadores y procedimientos convencionales reduciendo las emisiones globales de espuma de poliuretano flexible de célula abierta. La presente invención emplea ciertos catalizadores de amina terciaria junto con ciertos diácidos carboxílicos. Estos ácidos comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en los ácidos fumárico, malónico, maleico, succínico, glutárico, adipico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, ftálico, isoftálico y tereftálico; todos ellos sin contener OH, NH=, NH₂-, urea, amida o cualquier otra funcionalidad más allá de la funcionalidad de ácido carboxílico. Los diácidos pueden conservarse en espuma y se caracterizan porque no está presente ningún grupo reactivo al isocianato (p. ej., minimizando el consumo de isocianato y su impacto sobre las propiedades físicas).

Cuando estos ácidos se utilizan en combinación con catalizadores de gelificación de aminas terciarias que comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en urea, amina secundaria, amina primaria, amida y grupos hidroxilo secundarios, la espuma producida tiene emisiones globales reducidas medidas por el procedimiento VDA 278, así como excelentes propiedades físicas. Así, el uso de ciertos catalizadores amínicos y ácidos carboxílicos según esta invención puede permitir: a) eliminar las emisiones procedentes de los catalizadores amínicos; b) eliminar las emisiones procedentes del ácido carboxílico, y c) reducir adicionalmente las emisiones globales de VOC y FOG cuando se utiliza la selección de ácido/amina según la invención.

En este documento se describe un procedimiento para reducir las emisiones químicas de espuma flexible de célula abierta mientras se mantienen excelentes propiedades físicas mediante el uso de ciertos ácidos carboxílicos y, en particular, diácidos carboxílicos o triácidos carboxílicos en presencia de un grupo seleccionado de aminas terciarias que tienen las siguientes funcionalidades: urea, amida, amina secundaria, amina primaria o hidroxilo secundario. La presente invención puede producir espuma sin emisiones de amina terciaria ni de ácido carboxílico según el procedimiento VDA 278. La presente invención puede producir también una reducción del 10 % o menos de las emisiones globales según el procedimiento VDA 278.

En este documento se describe un catalizador que comprende al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en diácidos carboxílicos y triácidos carboxílicos, y al menos una amina terciaria que comprende al menos una funcionalidad seleccionada del grupo que consiste en urea, amida, amina secundaria, amina primaria o hidroxilo secundario, y en donde el ácido no tiene grupos reactivos al isocianato y la amina terciaria está sustancialmente exenta de grupos hidroxilo primarios.

En este documento se describe un catalizador que consiste esencialmente en al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en diácidos carboxílicos y triácidos carboxílicos, y al menos una amina terciaria que comprende

al menos una funcionalidad seleccionada del grupo que consiste en urea, amida, amina secundaria, amina primaria o hidroxilo secundario.

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar espumas de poliuretano según los requisitos de la reivindicación 1.

5 Descripción detallada de la invención

El objeto de la invención es un procedimiento para fabricar un poliuretano de célula abierta flexible según los requisitos de la reivindicación 1.

10 En este documento se describen un catalizador y un procedimiento para minimizar las emisiones de espuma sin comprometer las propiedades físicas de la espuma. Así, el procedimiento según la invención utiliza catalizadores gelificantes de aminas terciarias no emisivos que tienen al menos uno de urea, amida, amina secundaria, amina primaria y grupos hidroxilo secundarios en presencia de un ácido carboxílico seleccionado del grupo de fumárico, malónico, maleico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico y tereftálico. Estas combinaciones pueden producir espuma con bajas emisiones químicas y óptimas propiedades físicas.

15 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar espumas de poliuretano de bajas emisiones según los requisitos de la reivindicación 1, utilizando una combinación de un grupo seleccionado de catalizadores gelificantes de aminas terciarias reactivas al isocianato en combinación con ácidos dicarboxílicos (o ácidos tricarboxílicos) que incluyen ácidos fumárico, malónico, maleico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico y tereftálico. Los catalizadores de aminas terciarias gelificantes reactivos seleccionados incluyen cualquiera de las siguientes funcionalidades urea, amina secundaria, amina primaria, amidas
20 o grupo hidroxilo secundario. La combinación de un catalizador de amina terciaria reactiva al isocianato junto con los ácidos carboxílicos de la invención produce espuma con emisiones mínimas en comparación con la espuma producida con cualquier catalizador gelificante convencional emisivo o no emisivo descrito en la técnica anterior.

Preparación de espumas

25 Las espumas de cualquiera de los diversos tipos conocidos en la técnica pueden fabricarse utilizando los procedimientos de esta invención, utilizando formulaciones típicas de poliuretano a las que se ha añadido los apropiados amina terciaria y ácido carboxílico seleccionados. Por ejemplo, las espumas de poliuretano flexibles con las excelentes características de envejecimiento en húmedo descritas en el presente documento comprenderán típicamente los componentes mostrados a continuación en la Tabla I, en las cantidades indicadas. Los componentes mostrados en la Tabla I se comentarán en detalle más adelante.

30 Tabla I Componentes de poliuretano

Componente	Partes en peso
Poliol base	20-100
Polímero poliol	0-80
Tensioactivo de silicona	0,5-10
Agente de soplado	2-4,5
Agente de reticulación	0,5-2
Catalizador	0,25-10
Ácido carboxílico	0,05-3,0
Poliisocianato	Hasta proporcionar un índice NCO = 70-115

35 La cantidad de poliisocianato utilizada en formulaciones de poliuretano según la invención no se limita, pero normalmente estará dentro de los intervalos conocidos por los expertos en la técnica. Un intervalo de ejemplo se da en la tabla I, indicada por referencia al "Índice NCO" (índice de isocianato). Como se sabe en la técnica, el índice NCO se define como el número de equivalentes de isocianato, dividido entre el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100. El índice NCO se representa mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Índice de NCO} = [\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH})]*100$$

Las espumas flexibles utilizan normalmente polioles copolímeros como parte del contenido global de polioles en la composición de la espuma, junto con los polioles base de peso molecular medio ponderado de 4.000-5.000 e índice

de hidroxilo de 28-35. Los polioles base y los polioles copolímero se describirán en detalle más adelante en este documento.

Catalizadores

Los catalizadores de la presente invención comprenden y, con el fin de reducir las emisiones, consisten esencialmente en aminas terciarias que contienen grupos reactivos al isocianato. Los grupos reactivos al isocianato presentes en el catalizador gelificante de amina terciaria consisten esencialmente en amina primaria, amina secundaria, grupo hidroxilo secundario, amida y urea. Ejemplos de catalizadores gelificantes incluyen N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-(2-hidroxiopropil)amina; N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxiopropil)-1,3-propilendiamina; dimetilaminopropilamina (DMPA); N-metil-N-2-hidroxiopropil-piperazina, bis-dimetilaminopropilamina (POLICAT@ 15), dimetilaminopropilurea y N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea (NE1060 DABCO®, NE1070 DABCO®, NE1080 DABCO® y NE1082 DABCO®), 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, 6-dimetilamino-1-hexanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxiopropil)imidazol, N,N'-bis(2-hidroxiopropil)piperazina, N-(2-hidroxiopropil)-morfolina, N-(2-hidroxiethylimidazol). Los ejemplos de cocatalizadores de soplado que contienen grupos reactivos al isocianato que se pueden utilizar con los catalizadores de gelificación mencionados anteriormente incluyen 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol (NE200 DABCO®), N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter (NE300 DABCO®). Las composiciones de catalizador pueden incluir también otros componentes, por ejemplo, catalizadores de metal de transición tales como compuestos organoestánicos o carboxilatos de bismuto, por ejemplo, cuando la espuma de poliuretano deseada es un material de bloque flexible. El catalizador metálico también puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dilaureato de dibutilestano, dilaureato de dimetilestano, diacetato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, dilaurilmercaptopuro de dimetilestano, dilaurilmercaptopuro de dibutilestano, diisooctilmaleato de dimetilestano, diisooctilmaleato de dibutilestano, bi(2-thylhexil mercaptacetato) de dimetilestano, bi(2-thylhexil mercaptacetato) de dibutilestano, octoato estannoso, otros adecuados catalizadores organoestánicos, o una combinación de los mismos. También se pueden incluir otros metales, como, por ejemplo, bismuto (Bi). Sales de carboxilato de bismuto adecuadas incluyen sales de ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido neohexanoico, ácido octanoico, ácido neo-octanoico, ácido heptanoico, ácido neoheptanoico, ácido nonanoico, ácido neononanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido dodecanoico, ácido neododecanoico y otros ácidos carboxílicos adecuados. También pueden incluirse otras sales de metales de transición de plomo (Pb), hierro (Fe), zinc (Zn) con ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido octanoico, ácido neo-octanoico, ácido neoheptanoico, ácido neodecanoico, ácido neoundecanoico, ácido neododecanoico, y otros ácidos carboxílicos adecuados.

Mientras que la presente invención se puede utilizar con aminas además de las enumeradas anteriormente, tal uso puede aumentar las emisiones de la espuma y el procedimiento de fabricación de espuma. Además, la amina normalmente estará sustancialmente exenta de grupos hidroxilo primarios. Por "sustancialmente exenta", se quiere indicar que el catalizador gelificante inventivo carece de grupos hidroxilo primarios o contiene una cantidad de tales grupos que es insuficiente para afectar significativamente las propiedades físicas de la espuma durante el envejecimiento.

Normalmente, la carga de catalizadores de amina terciaria de emisión reducida o no fugitivos para fabricar la espuma según la invención estará en el intervalo de 0,1 a 20 pphp, más típicamente de 0,1 a 10 pphp, y lo más típicamente de 0,1 a 5 pphp. Sin embargo, puede utilizarse cualquier cantidad efectiva. El término "pphp" significa partes por cada cien partes de polioli.

Isocianatos orgánicos

Los compuestos isocianato orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (PDI), toluenodiisocianato (TDI) y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI). En un aspecto de la invención, 2,4-TDI, 2,6-TDI, o cualquier mezcla de los mismos se utilizan para producir espumas de poliuretano. Otros compuestos isocianato adecuados son mezclas diisocianato conocidas comercialmente como "MDI crudo". Un ejemplo es comercializado por Dow Chemical Company bajo el nombre de PAPI, y contiene 60 % de diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isómeros y análogos. Si bien se puede utilizar cualquier isocianato adecuado, un ejemplo comprende el isocianato que tiene un intervalo de índice de 80 a 120 y típicamente de 90 a 110. La cantidad de isocianato varía normalmente de 95 a 105.

Componente polioli

Los poliuretanos son producidos por reacción de isocianatos orgánicos con los grupos hidroxilo de polioli, típicamente una mezcla de polioles. El componente polioli de la mezcla de reacción incluye al menos un polioli principal o "base". Los polioles base adecuados para su uso en la invención incluyen, como ejemplos no limitantes, polioles poliéter. Los polioles poliéter incluyen polímeros de poli(óxido de alqueno) tal como poli(óxido de etileno) y polímeros poli(óxido de propileno) y copolímeros con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxilados, que incluyen dioles y trioles. Ejemplos de dioles y trioles para la reacción con el óxido de etileno o el óxido de propileno incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, y polioles similares de bajo peso

molecular. Otros ejemplos de polioliol base conocidos en la técnica incluyen resinas acetales terminadas con polihidroxilo, aminas terminadas en hidroxilo y poliaminas terminadas en hidroxilo. Los ejemplos de estos y otros materiales reactivos al isocianato adecuados se pueden encontrar en la patente de EE.UU. n.º 4.394.491. Los polioles de poliéter adecuados también incluyen aquellos que contienen grupos de aminas terciarias que pueden catalizar el gelificante y la reacción de soplado de los poliuretanos, por ejemplo, los descritos en WO 03/016373 A1, WO 01/58976 A1; WO2004/060956 A1; WO03/016372 A1; y WO03/055930 A1. Otros polioles útiles pueden incluir polioles basados en poli(carbonato de alquileño) y polioles basados en polifosfatos.

En un aspecto de la invención, se puede utilizar un único polioliol poliéter de alto peso molecular como polioliol base. Alternativamente, se puede utilizar una mezcla de polioles poliéter de alto peso molecular, por ejemplo, mezclas de materiales di- y tri-funcionales y/o materiales con diferentes pesos moleculares o diferente composición química. Estos materiales di- y tri-funcionales incluyen, pero no se limitan a, polietilenglicol, polipropilenglicol, trioles poliéter basados en glicerol, trioles poliéter basados en trimetilolpropano, y otros compuestos o mezclas similares.

Además de los polioles base descritos anteriormente, o en lugar de ellos, los materiales normalmente referidos como "polioles copolímeros" pueden incluirse en un componente de polioliol para su uso según la invención. Los polioles copolímeros se pueden utilizar en espumas de poliuretano para aumentar la resistencia a la deformación, por ejemplo, para mejorar las propiedades de soportar cargas. Dependiendo de los requisitos de soportar cargas, los polioles de copolímero pueden comprender de 0 a 80 por ciento en peso del contenido total de polioles. Ejemplos de polioles copolímeros incluyen, pero no se limitan a, polioles de injerto y polioles modificados con poliurea, ambos conocidos en la técnica y disponibles comercialmente.

Los polioles de injerto son preparados por copolimerización de monómeros de vinilo, típicamente estireno y acrilonitrilo, en un polioliol inicial. El polioliol inicial es típicamente un triol iniciado por glicerol, y normalmente está rematada en su extremo con óxido de etileno (aproximadamente 80-85 % de grupos hidroxilo primarios). Alguno de los copolímeros se injerta con alguno de los polioles iniciales. El injerto de polioliol también contiene homopolímeros de estireno y acrilonitrilo y polioliol de inicio inalterado. El contenido de sólidos de estireno/acrilonitrilo del injerto de polioliol típicamente varía de 5 % en peso a 45 % en peso, pero se puede utilizar cualquier tipo de injerto de polioliol conocido en la técnica.

Los polioles modificados por poliurea se forman por la reacción de una diamina y un diisocianato en presencia de un polioliol inicial, conteniendo el producto una dispersión de poliurea. Una variante de polioles modificados con poliurea, también adecuados para su uso, son polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA), que se forman por la reacción *in situ* de un isocianato y una alcanolamina en un polioliol.

Otros polioles adecuados que se pueden utilizar según la invención incluyen polioles de aceites naturales o polioles obtenidos a partir de recursos naturales renovables como los aceites vegetales. Los polioles útiles en la preparación de espuma de poliuretano a partir de recursos poco costosos y renovables son muy deseables para minimizar el agotamiento de los combustibles fósiles y otros recursos no sostenibles. Los aceites naturales consisten en triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados. Un polioliol de aceite natural es el aceite de ricino, un triglicérido natural de ácido ricinoleico que se utiliza normalmente para fabricar espuma de poliuretano a pesar de que tenga ciertas limitaciones tal como bajo contenido de hidroxilo. Otros aceites naturales necesitan ser modificados químicamente para introducir suficiente contenido de hidroxilo para hacerlos útiles en la producción de polímeros de poliuretano. Hay dos sitios químicamente reactivos que se pueden considerar cuando se intenta modificar aceite o grasa naturales en un polioliol útil: 1) los sitios insaturados (enlaces dobles); y 2) la funcionalidad éster. Los sitios insaturados presentes en aceite o grasa pueden ser hidroxilados a través de epoxidación seguida de apertura del anillo o hidroformilación seguida de hidrogenación. Alternativamente, la transesterificación también se puede utilizar para introducir grupos OH en aceite y grasa naturales. El procedimiento químico para la preparación de polioles naturales utilizando la ruta de la epoxidación implica una mezcla de reacción que requiere aceite natural epoxidado, un catalizador ácido de apertura de anillo y un abridor de anillos. Los aceites naturales epoxidados incluyen aceites epoxidados procedentes de plantas (aceites vegetales epoxidados) y grasas animales epoxidadas. Los aceites naturales epoxidados pueden estar total o parcialmente epoxidados y estos aceites incluyen aceite de soja, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de colza, aceite de Tung, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de linaza y combinaciones de los mismos. Las grasas animales incluyen de pescado, sebo y manteca de cerdo. Estos aceites naturales son triglicéridos de ácidos grasos que pueden estar saturados o insaturados con varias longitudes de cadena de C12 a C24. Estos ácidos pueden ser: 1) saturados: láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico y lignocérico; 2) mono-insaturados: palmitoleico y oleico, 3) poli-insaturados: linoleico, linoléico y araquidónico. Se puede preparar aceite natural parcial o completamente epoxidado cuando se hace reaccionar el peroxiácido en condiciones de reacción adecuadas. En el documento WO 2006/116456 A1 se han descrito ejemplos de peroxiácidos utilizados en la epoxidación de los aceites. Se puede utilizar la apertura de anillo de los aceites epoxidados con alcoholes, agua y otros compuestos que tienen uno o varios grupos nucleófilos. Dependiendo de las condiciones de reacción, también puede producirse la oligomerización del aceite epoxidado. La apertura del anillo produce polioliol de aceite natural que se puede utilizar para la fabricación de productos de poliuretano. En el procedimiento de hidroformilación/hidrogenación, el aceite es hidroformilado en un reactor cargado con una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono en presencia de un catalizador adecuado (típicamente, cobalto o rodio) para formar un aldehído que es hidrogenado en presencia de catalizador de cobalto o níquel para formar un polioliol.

Alternativamente, el poliol del aceite y grasas naturales se puede producir por trans-esterificación con una sustancia adecuada que contiene poli-hidroxiolos usando una base o sal de metal alcalino o alcalinotérreo como un catalizador de trans-esterificación. En el procedimiento de transesterificación se puede utilizar cualquier aceite natural o, alternativamente, cualquier aceite parcialmente hidrogenado. Ejemplos de aceites incluyen pero no se limitan al de soja, maíz, semilla de algodón, cacahuete, ricino, girasol, canola, colza, cártamo, pescado, foca, palma, Tung, aceite de oliva o cualquier mezcla. También se puede utilizar cualquier compuesto multifuncional con hidroxiolos como lactosa, maltosa, raffinosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, eritritol, manitol o cualquier combinación.

Las cantidades de polioles se definen mediante pphp. Hay 3 tipos de polioles anteriormente definidos: poliol patrón o poliol poliéter que se puede utilizar en el intervalo de 100 pphp (solo poliol) a 10 pphp. El poliol copolímero (CPP) se puede utilizar en el intervalo de 0 a 80 pphp. Finalmente el NOP (poliol de aceite natural) que típicamente puede estar presente de 0 a 40 pphp.

Agentes de soplado

La producción de espuma de poliuretano puede ser ayudada por la inclusión de un agente de soplado (BA) para producir huecos en la matriz de poliuretano durante la polimerización. Se puede utilizar cualquier agente de soplado adecuado. Los agentes de soplado adecuados incluyen compuestos con bajas temperaturas de ebullición que se vaporizan durante la reacción exotérmica de polimerización. Estos agentes de soplado son generalmente inertes o tienen baja reactividad y, por lo tanto, es probable que no se descompongan ni reaccionen durante la reacción de polimerización. Ejemplos de agentes de soplado de baja reactividad incluyen, pero no se limitan a, dióxido de carbono, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), fluoroolefinas (FO), clorofluoroolefinas (CFO), hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO), acetona e hidrocarburos de baja temperatura de ebullición como ciclopentano, isopentano, n-pentano, y sus mezclas. Otros agentes de soplado adecuados incluyen compuestos, por ejemplo, agua, que reaccionan con compuestos isocianato para producir un gas. La cantidad de BA es típicamente de 0 (soplado de agua) a 80 pphp. El agua (soplar espuma por reacción con isocianato formando CO₂) puede estar presente en el intervalo de 0 (si se incluye un BA) a 60 pphp (una espuma de muy baja densidad) y típicamente de 1,0 pphp a 10 pphp y, en algunos casos, de 2,0 pphp a 5 pphp.

Otros componentes opcionales

Se puede incluir una variedad de otros ingredientes en las formulaciones para la fabricación de espumas según la invención. Ejemplos de componentes opcionales incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores celulares, agentes de reticulación, extensores de cadena, pigmentos, cargas, retardantes de la llama, catalizadores gelificantes de uretano auxiliares, catalizadores de soplado de uretano auxiliares, catalizadores de metal de transición, sales carboxilato de alcalinos y alcalinotérreos, y combinaciones de cualquiera de estos.

Los estabilizadores celulares pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos de silicona, así como tensioactivos orgánicos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos. Ejemplos de tensioactivos de silicona adecuados incluyen, pero no se limitan a, polialquilsiloxanos, dimetilpolisiloxanos modificados con poliol polioxilalquileo, dimetilpolisiloxanos modificados con alquilenglicol, o cualquier combinación de los mismos. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de ácido sulfúrico, sales de ésteres de ácido fosfórico, sales de ácidos sulfónicos, y combinaciones de cualquiera de estos. Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de amonio cuaternario (dependientes del pH o permanentemente cargados) tales como cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, amina de sebo polietoxilado, cloruro de benzalconio, cloruro de benzetonio, y similares. Adecuados tensioactivos zwitteriónicos o anfóteros incluyen pero no se limitan a sultaines, aminoácidos, iminoácidos, betaínas y fosfatos. Adecuados tensioactivos no iónicos incluyen, pero no se limitan a, alcoholes grasos, éteres de alquilo y polioxiethylenglicol, éteres de alquilo y polioxi-propilenglicol, glucósidos (como glucósidos de decilo, laurilo y octilo), éteres de alquilfenol y polioxiethylenglicol, alquilésteres de glicol, y similares.

Los agentes de reticulación incluyen, pero no se limitan a, compuestos de bajo peso molecular que contienen al menos dos restos seleccionados de grupos hidroxilo, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y otros grupos que contienen hidrógeno activo que son reactivos con un grupo isocianato. Los agentes de reticulación incluyen, por ejemplo, alcoholes polihidroxilados (especialmente alcoholes trihidroxilados, como glicerol y trimetilolpropano), poliaminas, y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de poliamina incluyen dietiltoluenodiamina, clorodiaminobenceno, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, 1,6-hexanodiamina, y combinaciones de los mismos. Típicos agentes de reticulación de diamina comprenden doce átomos de carbono o menos, más corrientemente siete o menos.

Ejemplos de extensores de cadena incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen grupo funcional hidroxilo o amino, tal como glicoles, aminas, dioles, y agua. Ejemplos específicos no limitantes de extensores de cadena incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, hidroquinona etoxilada, 1,4-ciclohexanodiol, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, 4-aminociclohexanol, 1,2-diaminoetano, 2,4-toluenodiamina, o cualquier mezcla de los mismos. Pueden utilizarse pigmentos para codificar con colores las espumas de poliuretano durante la

fabricación, por ejemplo para identificar el grado del producto o para ocultar el amarilleamiento. Los pigmentos pueden incluir cualquier pigmento orgánico o inorgánico adecuado conocido en la técnica del poliuretano. Por ejemplo, los pigmentos orgánicos o colorantes incluyen, pero no se limitan a, tintes azo/diázo, ftalocianinas, dióxazinas, y negro de carbono. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, dióxido de titanio, óxidos de hierro u óxido de cromo.

Se pueden utilizar cargas para aumentar la densidad y las propiedades de soportar cargas de espumas de poliuretano. Las cargas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, sulfato de bario o carbonato de calcio.

Pueden utilizarse retardantes de la llama para reducir la inflamabilidad de las espumas de poliuretano. Por ejemplo, retardantes de la llama adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres clorados de fosfato, parafinas cloradas o polvos de melamina.

Pueden utilizarse estabilizadores celulares se pueden utilizar en una cantidad de 0,1 a 20 pphp y típicamente de 0,1 a 10 pphp y, en algunos casos, de 0,1 a 5,0 pphp. Pueden utilizarse retardantes del fuego en una cantidad de 0 a 20 pphp y de 0 a 10 pphp y de 0 a 5 pphp.

Algunos aspectos de la invención se ilustran mediante los ejemplos siguientes. Estos Ejemplos son solo ilustrativos y no limitarán el alcance de ninguna de las reivindicaciones adjuntas al presente documento. Las espumas se evaluaron mediante el uso de Evaluaciones de Mezcla Manual o Evaluaciones a Máquina como se describe a continuación.

Ejemplos

Evaluaciones de Mezcla Manual

Se realizaron experimentos de mezcla a mano mediante el siguiente procedimiento. Las formulaciones se mezclaron durante aproximadamente 10 minutos utilizando un mezclador mecánico equipado con una cuchilla de mezcla de alto cizallamiento de 7,6 cm de diámetro, girando a 5.000 rpm. Las formulaciones premezcladas se mantuvieron a 23 ± 1 °C utilizando una incubadora de baja temperatura. Mondur TD-80 (una mezcla 80/20 de isómeros 2,4/2,6 de toluendiisocianato) o MDI modificada se añadieron a la premezcla en la cantidad estequiométrica correcta para el índice informado de cada espuma. La mezcla se mezcló con el Premier Mill Corporation Serie 2000, Modelo 89, y se dispersó durante aproximadamente cinco segundos. La mezcla de espuma fue transferida a un balde de papel #GDR-170 Imperial Bondware y se le permitió la subida libre mientras se grababa la información.

Evaluaciones a Máquina

El funcionamiento de la máquina para espuma moldeada flexible se realizó en una máquina de serie de desplazamiento de cilindro y de alta presión Hi Tech Sure Shot MHR-50. En la máquina se cargaron premezclas recién preparadas consistentes en polioles, agua, agente de reticulación, tensioactivos y catalizadores apropiados para cada formulación. Durante todo el estudio se utilizó Mondur TD-80. Todas las temperaturas químicas se mantuvieron a 23 ± 2 °C a través de las unidades de control de temperatura interna de la máquina. Los vertidos de espuma se hicieron en un molde de aluminio calentado controlado isotérmicamente, mantenido a 63 ± 2 °C. El molde era una típica herramienta de las propiedades físicas diseñada con dimensiones internas de 40,6 cm x 40,6 cm x 10,2 cm. El molde tiene cinco orificios de ventilación, cada uno de aproximadamente 1,5 mm de diámetro, centrado en cada esquina a 10,0 cm de cada borde y del centro geométrico de la tapadera. El molde se rocía con un agente de liberación basado en disolvente, antes de cada vertido y se deja secar durante un minuto antes de verter. La premezcla de espuma era vertida con pudelado en el centro del molde con un peso de carga química en húmedo capaz de llenar por completo el molde y obtener las densidades de núcleo deseadas informadas. Se establecieron requisitos mínimos de llenado para cada formulación evaluada. El artículo de espuma fue desmoldeado en 240 segundos (4 minutos) después del vertido inicial (detallado en el siguiente párrafo). Tras el desmoldeo, la espuma se colocó a través de una trituradora mecánica o fue ensayada para mediciones de Force-to-Crush (FTC, fuerza para aplastar) o permitir que se enfríe para determinar la estabilidad dimensional (detallada a continuación).

La espuma fabricada con cada conjunto de catalizador fue triturada mecánicamente 1 minuto después del desmoldeo usando un conjunto triturador Black Brothers Roller con un hueco de 2,54 cm. El aplastamiento se llevó a cabo tres veces en cada pieza, girando la espuma 90 grados después de cada pasada a través de los rodillos. Todas las piezas producidas para las pruebas físicas se dejaron acondicionar durante al menos siete días en un espacio de temperatura y humedad constantes (23 ± 2 °C, 50 ± 2 % de humedad relativa).

Las mediciones de FTC se realizaron 45 segundos después del desmoldeo. La almohadilla se retiró del molde, se pesó y se colocó en el aparato de FTC. El dispositivo de detección de la fuerza está equipado con un transductor de presión de capacidad 2,2 kg montado entre la cruceta de placa circular de 323 cm² y el eje de accionamiento. La fuerza real se muestra en un indicador digital. Este dispositivo imita la ASTM D-3574, Ensayo de Desviación de la Fuerza de Indentación y proporciona un valor numérico de la dureza o suavidad iniciales de la espuma recién desmoldeada. La almohadilla fue comprimida al 50 por ciento de su espesor original a una velocidad de cruceta de 275 mm por minuto con la fuerza necesaria para lograr el ciclo de compresión más alto registrado en unidades Newton. Se completaron diez ciclos de compresión. Un ciclo tarda aproximadamente 30 segundos en completarse.

Ejemplo 1

Selección del catalizador de amina terciaria que tiene grupo reactivo al isocianato

5 Las almohadillas de espuma se prepararon añadiendo un catalizador de amina terciaria a 302 g de una premezcla (preparada como en la Tabla 2) en una taza de papel de 951 ml (32 oz). La formulación se mezcló durante 10 segundos a 6.000 rpm utilizando un agitador de hélice equipado con una paleta de agitación de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro.

10 A continuación, se añadió el toluenodisocianato, y la formulación se mezcló bien durante otros 6 segundos a 6.000 rpm utilizando el mismo agitador, después de lo cual fue vertida en un molde precalentado a 70 °C y se desmoldeó después de 4 minutos. Las almohadillas de espuma fueron retiradas del molde, trituradas a mano, pesadas y trituradas en máquina hasta un espesor de 75 % de la almohadilla. Las almohadillas de espuma se almacenaron en condiciones de temperatura y humedad constantes durante 48 horas antes de ser cortadas y ensayadas.

Tabla 1: Componentes de la premezcla

Componente	#1 pphp
Poliol NC 630 ¹ SPECFLEX®	50
Poliol NC 700 ² SPECFLEX®	50
Agua	3,0
Tensioactivo de silicona de bajas emisiones DC6070 ³ DABCO®	0,60
Catalizador	Variado
Dietanolamina (agente de reticulación)	0,70
Toluenodisocianato	Hasta proporcionar un índice de NCO = 100

15 ¹Poliol poliéter rematado con alta funcionalidad de alto peso molecular, funcionalidad y contenido de hidroxilo primario con un poliol base de peso molecular 5.500, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI.

²Poliol poliéter injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados, poliol base de peso molecular 4.800, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI.

³Tensioactivo de silicona disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

20 ⁴Catalizador de amina disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

A continuación, se añadió el toluenodisocianato, y la formulación se mezcló bien durante otros 6 segundos a 6.000 rpm utilizando el mismo agitador, después de lo cual fue vertida en un molde precalentado a 70 °C y desmoldeada después de 4 minutos. Las almohadillas de espuma fueron retiradas del molde, trituradas a mano, pesadas y trituradas a máquina a un espesor de 75 % de la almohadilla. La estabilidad dimensional (contracción de la espuma) se evaluó permitiendo que las almohadillas de espuma se enfrien y observando si la contracción se llevó o no se llevó a cabo. Las almohadillas de espuma se almacenaron en condiciones de temperatura y humedad constantes durante 48 horas antes de ser cortadas y ensayadas.

30 La Tabla 2 muestra las propiedades físicas ambientales de las almohadillas de poliuretano moldeadas flexibles para catalizadores de gelificación con diferentes estructuras moleculares y funcionalidades reactivas al isocianato. Las almohadillas moldeadas flexibles se hicieron usando un solo catalizador de aminas gelificantes para mostrar la influencia de cada estructura individual sobre las propiedades físicas. El catalizador soplante fue, en cada caso, NE300 DABCO® (N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter). La evaluación muestra que los catalizadores gelificantes que contienen grupos reactivos al isocianato tales como urea (-NHCONH₂ o -NHCONH-) o amina (=NH o NH₂) y grupos hidroxilo secundarios (R₂CH-OH) dan espumas con aceptables propiedades físicas. Sin embargo, los catalizadores gelificantes que contienen grupos hidroxilo primarios dan espumas con malas propiedades físicas, como se evidencia por la muy elevada deformación permanente a 50 % (CS, en inglés 'compression set', a 50 %) de Dabco® T (catalizador 7 en la tabla 2) y Polycat® 17 (catalizador 6 en las tablas 2 y 3). El catalizador gelificante dimetilaminoetoxietanol (catalizador 3 en las tablas 2 y 3) mostró buenas propiedades físicas en condiciones

5 ambientales, sin embargo, en condiciones de envejecimiento en húmedo (Tabla 3) se observa una pérdida completa de la integridad mecánica como se evidencia por los valores extremadamente bajos de resistencia a la tracción envejecida en húmedo y alargamiento y la elevada deformación permanente a 50 %. Se observa una tendencia similar con otros catalizadores gelificantes que contienen funcionalidades del grupo hidroxilo primario como DABCO® T (catalizador 7 en las tablas 2 y 3; N-dimetilaminoetil-N-(2-hidroxietil)-N-metilamina) y Policat® 17 (catalizador 6 en las tablas 2 y 3; N-dimetilaminopropil-N-(2-hidroxietil)-N-metilamina). Así, los grupos reactivos al isocianato presentes en el catalizador gelificante de amina terciaria deben contener las siguientes funcionalidades: a) grupos de aminas (=NH o -NH₂), b) ureas (-NHCONH₂, -NHCONH-), c) grupos hidroxilo secundarios (R₂CH-OH) y d) amidas. Los catalizadores gelificantes que contengan grupos hidroxilo primarios producirán espuma que sufrirá un gran deterioro de las propiedades físicas durante el envejecimiento.

Tabla 2: Propiedades físicas con datos ambientales

Catalizador	Desgarro kgf (lbf)	Tracción MPa (psi)	Alargamiento (%)	Flujo de aire (SCFM)	CS de 50 % Pérdida de peso	Densidad kg/m ³ (lb/ft ³)
Trietilendiamina (1)	0,739 (1,63)	119,97 (17,4)	99,3	2,31	8,21	0,0302 (1,89)
Bis(dimetilaminopropil)amina (2)	0,576 (1,27)	98,59 (14,3)	82,1	1,94	11,86	0,0312 (1,95)
Dimetilaminoetoxietanol (3)	0,635 (1,40)	105,49 (15,3)	151,7	1,74	6,18	0,0299 (1,87)
Dimetilaminopropilureas (mezcla de mono y bis) (4)	0,571 (1,26)	103,42 (15,0)	158,9	2,12	4,96	0,0294 (1,84)
N,N-bis(dimetilaminopropil)-N-(2- hidroxipropil)amina (5)	0,698 (1,54)	108,24 (15,7)	155,8	1,78	4,83	0,0297 (1,86)
N-dimetilaminopropil-N-(2- hidroxietil)-N-metilamina (6)	0,621 (1,37)	112,38 (16,3)	94,4	2,11	40,9	0,0289 (1,81)
N-dimetilaminoetil-N-(2- hidroxietil)-N-metilamina (7)	0,703 (1,55)	117,21 (17,0)	105,8	2,02	43,7	0,0288 (1,80)

Tabla 3: Propiedades físicas en condiciones de envejecimiento en húmedo

Catalizador	Alargamiento con envejecimiento en húmedo (%)	Tracción con envejecimiento en húmedo kPa (psi)	CS de 50 % con envejecimiento en húmedo
Trietilendiamina (1)	67,5	34,47 (5,00)	5,34
Bis(dimetilaminopropil)amina (2)	35,31	17,65 (2,56)	10,5
Dimetilaminoetoxietanol (3)	17,6	1,38 (0,2)	45,6
Dimetilaminopropilureas (mezcla de mono y bis) (4)	46,0	12,27 (1,78)	11,2
N,N-bis(dimetilaminopropil)-N- (2-hidroxipropil)amina (5)	52,2	15,79 (2,29)	9,4
N-dimetilaminopropil-N-(2-	17,3	2,08 (0,30)	40,7

Catalizador	Alargamiento con envejecimiento en húmedo (%)	Tracción con envejecimiento en húmedo kPa (psi)	CS de 50 % con envejecimiento en húmedo
hidroxietil)-N-metilamina (6)			
N-dimetilaminoetil-N-(2-hidroxietil)-N-metilamina (7)	15,7	1,24 (0,18)	48,9

Ejemplo 2

Emisiones medidas en espuma fabricada con catalizadores de amina estándares que no tienen grupo reactivo al isocianato

- 5 Las almohadillas de espuma se prepararon añadiendo un catalizador de amina terciaria a 302 g de una premezcla (preparada como en la Tabla 4) en una taza de papel de 951 ml (32 oz). La formulación se mezcló durante 10 segundos a 6.000 rpm utilizando un agitador de hélice equipado con una paleta de agitación de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro.

- 10 A continuación, se añadió toluenodiisocianato, y la formulación se mezcló bien durante otros 6 segundos a 6.000 rpm utilizando el mismo agitador, después de lo cual fue vertida en un molde precalentado a 70 °C y desmoldeada después de 4 minutos. Las almohadillas de espuma fueron retiradas del molde, trituradas a mano, pesadas y trituradas a máquina hasta un espesor de almohadilla del 75 %. La estabilidad dimensional (contracción de la espuma) se evaluó permitiendo que las almohadillas de espuma se enfríen y observando si la contracción se llevó o no se llevó a cabo. Las almohadillas de espuma se almacenaron en condiciones de temperatura y humedad constantes durante 48 horas antes de ser cortadas y ensayadas.

Tabla 4: Componentes de la premezcla

Componente	#1 pphp
NC 630 ¹ SPECIFLEX®	50
NC 700 ² SPECIFLEX®	50
Agua	3,0
DC6070 ³ DABCO®	0,60
Trietilendiamina (solución al 33 % en MP-diol) (Catalizador gelificante)	0,30
Bis(dimetilaminoetil)éter, solución al 70 % en DPG (Catalizador soplante)	0,10
Dietanolamina (agente de reticulación)	0,70
Toluenodiisocianato	Hasta proporcionar un índice de NCO = 100

¹Poliol poliéter rematado con alta funcionalidad de alto peso molecular, funcionalidad y contenido de hidroxil primario con un poliol base de peso molecular 5.500, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI.

20 ²Poliol poliéter injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados, poliol base de peso molecular 4.800, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI.

³Tensioactivo de silicona disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

⁴Catalizador de amina disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

25 La emisión de espuma se midió utilizando el análisis de termodesorción y las sustancias emitidas a 90 °C (VOC) y 120 °C (FOG) se cuantificaron según el procedimiento VDA 278. Para este fin se calienta una muestra del material

5 de ensayo en una corriente de gas inerte, y las sustancias liberadas se congelan en el inyector refrigerado del cromatógrafo de gases. A continuación, la mezcla se pasa a través de la columna de cromatografía de gases y se cuantifican las emisiones totales. Los VOC y FOG se miden con la misma muestra. La cuantificación de las emisiones gaseosas (VOC) se hace frente a un patrón externo de tolueno mientras que las emisiones condensables (FOG) se cuantifican frente a hexadecano (n-alcano C16). Las concentraciones se informan en ppm como emisiones totales en equivalentes de tolueno y hexadecano.

Tabla 5: Emisiones de espuma de poliuretano fabricada con catalizadores de amina patrón que no tienen grupos reactivos al isocianato

Tipo de emisión	Valor medido (ppm)
VOC	801
FOG	90
Emisiones totales	891

10 **Ejemplo 3**

Emisiones de poliuretano de espuma fabricada con catalizadores de amina patrón bloqueados con ácido 2-etilhexanoico convencional

Las almohadillas de espuma se prepararon según el ejemplo 2, pero en este caso se utilizó ácido 2-etilhexanoico en la formulación de poliuretano como se muestra en las muestras #2 de espuma.

Componente	#2 pphp
Trietilendiamina (solución al 33 % en MP-diol) (Catalizador gelificante)	0,40
Bis(dimetilaminoetil)éter, solución al 70 % en DPG (Catalizador soplante)	0,10
Ácido 2-etilhexanoico	0,54
Toluenodiisocianato	Hasta proporcionar un índice NCO = 100

15 El ensayo de la espuma mostró que las emisiones del ácido monocarboxílico afectan significativamente a VOC y FOG totales del producto terminado.

Tabla 6: Emisiones de espuma fabricada con catalizadores de amina patrón y ácido monocarboxílico

Tipo de emisión	Valor medido (ppm) Ácido 2-etilhexanoico
VOC	727
FOG	257
Emisiones totales	984

Ejemplo 4

20 Emisiones de poliuretano de espuma fabricada con catalizadores de amina patrón bloqueadas con ácido malónico

Las almohadillas de espuma se prepararon según el ejemplo 2, pero en este caso se añadió ácido malónico a la formulación de poliuretano.

Componente	#3 pphp
Trietilendiamina (solución al 33 % en MP-diol)	0,40

Componente	#3 pphp
(Catalizador gelificante)	
Bis(dimetilaminoetil) éter, solución al 70 % en DPG (Catalizador soplante)	0,10
Ácido malónico	0,048
Toluendiisocianato	Hasta proporcionar un índice de NCO = 100

El ensayo de la espuma mostró que, cuando se utilizan catalizadores emisivos, las emisiones en presencia o ausencia de ácido malónico son similares.

Tabla 6: Emisión de espuma fabricada con catalizador de amina patrón y ácido malónico

Tipo de emisión	Valor medido (ppm)
VOC	791
FOG	91
Emisiones totales	882

5

Ejemplo 5 (según la invención)

Emisiones de poliuretano de espuma fabricada con catalizadores de amina que contienen grupos reactivos al isocianato

10 Las almohadillas de espuma se prepararon según el ejemplo 1, pero en este caso se añadió ácido malónico a la formulación de poliuretano.

Componente	#4 pphp
Dimetilaminopropilureas (mezcla de mono y bis) (Catalizador gelificante)	0,70
2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol (Catalizador soplante)	0,17
Toluenodiisocianato	Hasta proporcionar un índice NCO = 100

El ensayo de la espuma mostró, como era de esperar, la reducción de emisiones cuando se utilizan catalizadores de amina terciaria que contienen grupos reactivos al isocianato.

Tabla 7: Emisiones de espuma fabricada con catalizadores de amina que tienen grupos reactivos al isocianato

Tipo de emisión	Valor medido (ppm)
VOC	339
FOG	101
Emisiones totales	440

15

Ejemplo 6 (las composiciones 5-7 son según la invención)

Emisiones de espuma fabricada con catalizadores de amina que contienen grupos reactivos al isocianato y ácidos seleccionados

5 La siguiente tabla resume los niveles de uso de catalizador y ácido orgánico empleados en la preparación de muestras de espuma.

Componente	#5 pphp	#6 pphp	#7 pphp
Dimetilaminopropilureas (mezcla de mono y bis)	0,70	0,70	0,70
2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol	0,17	0,17	0,17
Ácido malónico	0,196	-	-
Ácido maleico	-	0,220	-
Ácido succínico	-	-	0,224
Índice TDI	100	100	100

Tabla 8: Reducción de las emisiones globales logradas con distintos diácidos representativos

Tipo de emisión	#1 ppm	#2 ppm	#3 ppm	#4 ppm	#5 ppm Malónico	#6 ppm Maleico	#7 ppm Succínico
VOC	801	727	791	339	301	314	305
FOG	90	257	91	101	97	93	107
Emisiones totales	891	984	882	440	398	407	412
% Extra de reducción de las emisiones	-	-	-	-	9,5	7,5	6,4

10 Estos ejemplos demuestran que se puede obtener una espuma con propiedades físicas deseables y bajas emisiones químicas: a) seleccionando catalizadores gelificantes de aminas terciarias con funcionalidad reactiva al isocianato del grupo de: urea, grupo hidroxilo secundario y amina secundaria; b) seleccionando un ácido dicarboxílico orgánico según la invención y c) combinando apropiadamente a) y b). Los resultados son sorprendentes e inesperados y no pueden ser sólo contabilizados por la eliminación de las emisiones de amina y ácido.

La invención incluirá todas las realizaciones que entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano flexible de célula abierta

que comprende poner en contacto al menos un polioliol y al menos un poliisocianato orgánico en presencia de un catalizador,

5 comprendiendo el catalizador

al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en diácidos carboxílicos y triácidos carboxílicos, y al menos una amina terciaria que comprende al menos una funcionalidad seleccionada del grupo que consiste en urea, amida, amina secundaria, amina primaria o hidroxilo secundario y en el que el ácido no contiene ningún OH, NH=, NH₂-, urea, amida o cualquier otra funcionalidad más allá de la funcionalidad de ácido carboxílico y la amina terciaria no tiene grupos hidroxilo primarios,

10

en donde la amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-(2-hidroxi-propil)amina, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxi-propil)-1,3-propilendiamina, dimetilaminopropilamina (DMAPA), N-metil-N'-2-hidroxi-propil-piperazina, bis(dimetilaminopropil)amina, dimetilamino-propil-urea, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea, bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxi-propil)imidazol, N-(2-hidroxi-etilimidazol), N,N'-bis(2-hidroxi-propil)piperazina, N-(2-hidroxi-propil)-morfolina, y 6-dimetilamino-1-hexanol; y

15

por el que el catalizador comprende además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, y N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter.

20

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el ácido del catalizador comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácidos fumárico, malónico, maleico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, glutaconic, traumático, mucónico, ftálico, isoftálico y tereftálico.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la espuma no tiene emisiones de amina terciaria o de ácido carboxílico según el procedimiento VDA 278.

4. Una espuma fabricada por el procedimiento de la reivindicación 1.