

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 174**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2014 PCT/EP2014/057235**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2014 E 14716572 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2986661**

54 Título: **Espuma de PUR con estructura celular aumentada**

30 Prioridad:

19.04.2013 DE 102013207117

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

24.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EMMRICH-SMOLCZYK, EVA;
MODRO, HARALD;
ALTHOFF, RALF y
ZIEGLER, RAINER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 744 174 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 PUR con estructura celular aumentada

5 La presente invención se sitúa en el campo de poliuretanos, y se refiere en especial a un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano bajo empleo de un aditivo ceráceo. Ésta se refiere además a espuma de poliuretano, que es obtenible mediante un procedimiento correspondiente. Ésta se refiere al empleo del aditivo ceráceo en la producción de espumas de poliuretano. Ésta se refiere además a una composición para la producción de espuma de poliuretano.

10 Poliuretanos de los más diversos tipos son conocidos y se pueden producir mediante la polimerización de diisocianatos, como por ejemplo 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato), abreviado MDI, o diisocianato de 2,4-tolueno, abreviado TDI, con polieterpolioles o poliesterpolioles. Los polieterpolioles se pueden fabricar, por ejemplo, mediante alcoxilación de iniciadores polihidroxifuncionales. Son iniciadores comunes, por ejemplo, glicoles, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita o sacarosa. Son de especial interés espumas de poliuretano, que son solicitadas, por ejemplo, en la industria automovilística o para el sector del mueble. En la producción de espumas de poliuretano se pueden emplear agentes propulsores adicionales, como por ejemplo pentano, 15 cloruro de metileno u otros hidrocarburos halogenados, acetona o dióxido de carbono. Para la estabilización de la espuma de poliuretano se emplean habitualmente sustancias tensioactivas, en especial agentes tensioactivos. Son conocidas una variedad de espumas de poliuretano, como por ejemplo espuma blanda caliente, espuma fría, espuma de éster, espuma dura de PUR y espuma dura de PIR.

20 Un objetivo fundamental en relación con la puesta a disposición de espumas de poliuretano consiste en influir sobre la estructura celular de la espuma resultante en la producción de espuma.

El documento GB 1,085,037 describe un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano, empleándose reguladores celulares, por ejemplo cera microcristalina.

25 El documento US 6,080,800 describe un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano, empleándose un aditivo para la apertura de células, por ejemplo una dispersión acuosa de una cera, en especial de una cera microcristalina.

El documento US 3,201,359 describe un procedimiento para la producción de una espuma de poliuretano mezclada con cera.

Ante estos antecedentes, la tarea de la presente invención era poner a disposición espumas de poliuretano que presentaran una estructura celular aumentada.

30 En relación con las células individuales del colectivo celular, "estructura celular aumentada" significa un aumento del tamaño de las células individuales, y con ello respecto a la estructura celular de la espuma, un descenso del número de células por unidad de longitud que es determinable, por ejemplo, microscópicamente.

Esta tarea se soluciona por medio del objeto de la invención.

35 Sorprendentemente, en el ámbito de la presente invención se descubrió que el empleo de determinadas ceras como aditivo en la producción de espumas de poliuretano conduce a un aumento de la estructura celular de la espuma, de modo que se puede observar, por lo tanto, un aumento del tamaño celular de las células individuales y un descenso de número de células por unidad de longitud.

40 El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano mediante reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, empleándose como aditivo cera con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C en función de la reivindicación 1.

45 Este procedimiento según la invención posibilita el aumento de la estructura celular de la espuma resultante en el sentido de un aumento del tamaño de célula de las células individuales y un descenso del número de células por unidad de longitud en comparación con la espuma, que se produce de modo análogo pero sin el empleo del aditivo ceráceo. El número de células por unidad de longitud se puede determinar, por ejemplo, cortándose un bloque de espuma y tiñéndose de negro el plano superior de la superficie de corte, por ejemplo con un lápiz. A continuación, con una lente de aumento se puede contar ópticamente el número de células que se encuentran dentro de un centímetro. Como ventaja especial, la invención va acompañada de que el poder de descarga de humedad de la espuma aumenta, en especial respecto a vapor de agua. Esto es una ventaja significativa respecto a la denominada actividad respiratoria del material, que se requiere frecuentemente por el consumidor. Por consiguiente, se posibilita 50 la producción de espumas de poliuretano que presentan una capacidad acrecentada de descargar calor. Otra ventaja especial de la invención consiste en que el efecto del aumento de la estructura celular se observa de manera

homogénea en la espuma total. Esto va acompañado de otra ventaja adicional, es decir, se garantiza una distribución de densidad especialmente regular. Además es especialmente ventajoso que no se influye negativamente sobre las propiedades físicas de la espuma a pesar del aumento de la estructura celular. Por consiguiente, la presente invención posibilita recurrir a procedimientos probados para la producción de espuma de poliuretano, y provocar un aumento de la estructura celular mediante la adición de la cera a emplear según la invención.

Las ceras son conocidas en sí por el especialista. Según su procedencia, las ceras se dividen en tres clases, esto es (a) ceras naturales, en especial con los 3 subgrupos (a1) ceras vegetales (por ejemplo cera de algodón, cera de carnaúba, cera de candelilla, cera de esparto, cera de guaruma, cera de Japón, cera de corcho, cera de montana, cera de oiricuri, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar), (a2) ceras animales (por ejemplo cera de abeja, grasa de glándula sebácea, lanolina, cera de goma-laca, aceite de esperma) y (a3) ceras minerales (por ejemplo microceras, ceresina, ozoquerita), (b) ceras modificadas químicamente, en especial con el subgrupo ceras duras (por ejemplo cera de yoyoba hidrogenada, cera de montana, ceras de sasol), y (c) ceras sintéticas, como por ejemplo ceras de polialquileno (ceras de poliolefina, ceras de polietileno, ceras de polipropileno), ceras de polietilenglicol, ceras de amida.

En el ámbito de esta invención se pueden emplear fundamentalmente todas aquellas ceras, o sus mezclas, que presentan un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C.

Punto de solidificación es la denominación de la temperatura a la que una sustancia líquida se transforma en el estado sólido (estado de agregación). La determinación del punto de solidificación de ceras es conocida por el especialista, ésta se puede efectuar en especial según la norma ISO 2207.

Según una forma preferente de realización de la invención, la cera presenta un punto de solidificación en el intervalo de 50°C a 80°C, preferentemente de 55°C a 80°C, en especial de 60°C a 75°C. De este modo se puede configurar de modo especialmente eficiente el aumento de la estructura celular.

Si la cera a emplear según la invención se selecciona a partir de ceras minerales, ceras sintéticas o sus mezclas, se presenta otra forma preferente de realización de la invención.

La cera presenta una estructura predominantemente microcristalina, en especial es una cera microcristalina. Estructura predominantemente microcristalina significa que > 50 % en peso de la cera a emplear es una cera microcristalina. En especial se puede emplear exclusivamente cera microcristalina, lo que corresponde a una forma especialmente preferente de realización de la invención.

"Cera microcristalina" (también llamada microcera) es un concepto técnico determinado que designa, como es sabido, una mezcla compleja de varias sustancias, que contiene habitualmente hidrocarburos saturados, que comprende n-alcanos lineales de cadena larga y en especial iso-alcanos de cadena larga ramificados, y que contiene además cicloparafinas alquilsustituidas y compuestos aromáticos y compuestos aromáticos alquilsustituidos, o bien sustituidos con nafteno, que se obtiene habitualmente a partir de los residuos de elaboración de petróleo en refinerías. En contrapartida a las ceras de parafina, las microceras poseen una proporción elevada de iso- y cicloalcanos. Por regla general, la proporción de n-alcanos lineales se sitúa claramente por debajo de 40 %, a modo de ejemplo en ≤ 20 %. Por regla general, la proporción de iso- y cicloalcanos se sitúa claramente por encima de 60 %, por ejemplo en ≥ 80 %, referido respectivamente a una microcera. En caso necesario, la cera microcristalina se puede aclarar con diversos métodos. En especial, las microceras se pueden liberar casi completamente de todas las impurezas y contaminantes, por ejemplo, con ayuda de hidrogenación a alta presión, de modo que la microcera se permite como E905 en la UE incluso como aditivo alimentario.

Correspondientemente a sus propiedades, las microceras se pueden dividir en especial en las tres clases adicionales en dependencia del grado de refinación, esto es, petrolatos, microceras plásticas y microceras duras. Entre éstas son especialmente preferentes las microceras plásticas. Las microceras se encuentran ampliamente disponibles en el comercio sin más por diversos fabricantes, por ejemplo de Alpha Wax BV, Países Bajos, o por ejemplo de Sasol Wax GmbH, Alemania.

Por lo tanto, corresponde a una forma preferente de realización de la invención emplear una microcera (preferentemente plástica) con un punto de solidificación en el intervalo de 50°C a 85°C, preferentemente de 55°C a 80°C, en especial de 60°C a 75°C en el procedimiento según la invención. Por lo tanto, en una forma especialmente preferente de realización de la invención se emplea una microcera (preferentemente plástica) con un punto de solidificación en el intervalo de 60 a 75°C. Por ello se puede realizar de modo especialmente eficaz el aumento deseado de la estructura celular de la espuma sin influir esencialmente sobre las propiedades físicas de la espuma, en especial la dureza al recalcado.

5 En principio, el especialista puede averiguar por sí mismo la cantidad de cera a emplear por medio de algunos ensayos manuales correspondientemente a sus necesidades. Corresponde a la invención que la cantidad de cera se seleccione de modo que por 100 partes en peso de polioliol, que comprende todos los componentes de polioliol empleados, se empleen 0,0001 a 5 partes en peso preferentemente 0,0001 a 1 parte en peso, en especial 0,0001 a 0,1 partes en peso, como por ejemplo 0,0002 a 0,05 partes en peso de cera.

10 Por lo tanto, corresponde a una forma especialmente preferente de realización de la invención emplear en el procedimiento según la invención una microcera (preferentemente plástica) con un punto de solidificación en el intervalo de 60°C a 75°C, seleccionándose la cantidad de cera de modo que por 100 partes en peso de polioliol, que comprende todos los componentes de polioliol empleados, se empleen 0,0001 a 5 partes en peso (preferentemente 0,0001 a 1 partes en peso, en especial 0,0001 a 0,1 partes en peso) de cera.

15 En especial en relación con la homogeneidad de la estructura celular se ha mostrado además sumamente ventajoso emplear la cera en forma dispersada, actuando disolventes orgánicos como agentes dispersantes, en especial seleccionados a partir de ésteres de alcoholes mono o polivalentes, preferentemente los ésteres de ácido graso de alcoholes mono o polivalentes, en especial como ésteres de glicerina o ésteres de sorbitol, así como poliéteres, xileno, tolueno. Una dispersión apropiada puede contener preferentemente 0,1 a < 10 % en peso (por ejemplo 0,2 a 5 % en peso) de la cera y al menos 90 % en peso de agentes dispersantes. En caso necesario, el agente dispersante y/o la cera se puede calentar para la producción de la dispersión. Para la producción de dispersiones correspondientes, el especialista puede recurrir a todas las técnicas conocidas por el estado de la técnica.

20 Por lo tanto, en una forma muy especialmente preferente de realización de la invención se emplea una microcera (preferentemente plástica) con un punto de solidificación en el intervalo de 60°C a 75°C, y precisamente en una cantidad tal que por 100 partes en peso de polioliol, que comprende todos los componentes de polioliol empleados, se emplean 0,0001 a 5 partes en peso (preferentemente 0,0001 a 1 parte en peso, en especial 0,0001 a 0,1 partes en peso) de cera, introduciéndose la cera en forma dispersada. Este procedimiento es especialmente favorable para realizar resultados especialmente buenos respecto a las propiedades deseadas de la espuma (en especial respecto al aumento y a la homogeneidad de la estructura celular).

25 Las ceras a emplear según la invención se pueden emplear como aditivo en todos los procedimientos conocidos para la producción de espumas de poliuretano, como por ejemplo de espuma blanda de poliuretano, espuma blanda caliente, espuma dura, espuma de éster, espuma blanda viscoelástica, o también espuma de resistencia elevada (espuma HR; también denominada espuma fría), en especial para la producción de espumas blandas de poliuretano.

30 Son conocidos en sí procedimientos convencionales para la producción de espumas de poliuretano. De este modo, en el ámbito de esta invención se puede recurrir fundamentalmente a éstos, en tanto se emplee cera como aditivo del modo según la invención.

35 La espuma de PUR se genera preferentemente de modo que se espuma una mezcla que contiene al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioliol en presencia de la cera a emplear según la invención.

40 Además de los citados componentes, esta mezcla puede presentar otros componentes facultativos, como por ejemplo opcionalmente agentes propulsores (adicionales), opcionalmente prepolímeros, opcionalmente agentes ignífugos y opcionalmente otros aditivos (que son diferentes a las ceras a emplear según la invención), como por ejemplo cargas, emulsionantes, emulsionantes que se basan en la reacción de compuestos hidroxifuncionales con isocianato, estabilizadores, como por ejemplo estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores orgánicos que contienen Si y que no contienen Si, y agentes tensioactivos, reductores de la viscosidad, colorantes, antioxidantes, estabilizadores UV o antiestáticos. Se sobrentiende que, para la producción de diferentes tipos de espuma blanda de poliuretano, es decir, espumas blandas de poliuretano calientes, frías o de éster, el especialista selecciona correspondientemente las sustancias necesarias a tal efecto en cada caso, como por ejemplo isocianato (prepolímero), polioliol, estabilizadores, etc, para obtener el tipo de espuma blanda de poliuretano deseada en cada caso.

50 A continuación se indica una serie de derechos de propiedad que describen componentes y procedimientos apropiados para la producción de los diferentes tipos de espuma blanda de poliuretano, es decir, espumas blandas de poliuretano calientes, frías, así como de éster, a los que se hace referencia en su totalidad: EP 0152878 A1, EP 0409035 A2, DE 102005050473 A1, DE 19629161 A1, DE 3508292 A1, DE 4444898 A1, EP 1061095 A1, EP 0532939 B1, EP 0867464 B1, EP1683831 A1 y DE102007046860 A1.

Se encuentran otros datos sobre sustancias de partida, catalizadores, así como agentes auxiliares y aditivos empleables, a modo de ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, poliuretanos, editorial Carl-Hanser, 1ª edición 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

Los siguientes compuestos, componentes y aditivos se citan únicamente a modo de ejemplo, y se pueden sustituir por otras sustancias conocidas por el especialista.

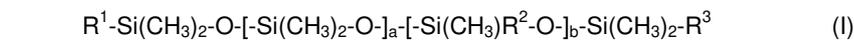
5 Los agentes tensioactivos que se pueden emplear en la producción de espumas blandas de poliuretano se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir del grupo que comprende agentes tensioactivos no iónicos y/o agentes tensioactivos anfóteros.

10 Como agentes tensioactivos, según la invención se pueden emplear también emulsionantes poliméricos, como poliacrilatos de polialquilpolioxialquilo, polivinilpirrolidonas o acetatos de polivinilo. Como agentes tensioactivos/emulsionantes se pueden emplear igualmente prepolímeros que se obtienen mediante reacción de cantidades reducidas de isocianatos con polioles (los denominados oligoureтанos), y que se presentan preferentemente disueltos en polioles.

15 Como estabilizadores se pueden emplear las sustancias citadas en el estado de la técnica. Las composiciones según la invención pueden contener ventajosamente uno o varios estabilizadores. En este caso se trata en especial de compuestos de silicio que presentan átomos de carbono, preferentemente seleccionados a partir de los polisiloxanos, polisiloxanos organomodificados, polisiloxanos modificados con poliéter y copolímeros de poliéter-polisiloxano.

20 Como compuestos de silicio que presentan uno o varios átomos de carbono se pueden emplear las sustancias citadas en el estado de la técnica. Preferentemente se emplean aquellos compuestos de Si que son especialmente apropiados para los respectivos tipos de espuma. Se describen siloxanos apropiados, a modo de ejemplo, en los siguientes documentos: EP 0839852, EP 1544235, DE 10 2004 001 408, EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 867465. La producción de compuestos de Si se puede efectuar como se describe en el estado de la técnica. Se describen ejemplos apropiados, por ejemplo, en los documentos US 4,147,847, EP 0493836 y US 4,855,379.

Compuestos de Si especialmente preferentes tienen la Fórmula (I),



con

R^2 igual o diferente a $-(CH_2)_x-O-(CH_2-CHR^4-O)_y-R^5$ o un resto C_8 a C_{22} -alquilo,

R^1 y R^3 igual o diferente a $-CH_3$ o R^2 , siendo al menos un resto R^1 o R^3 igual a R^2 ,

$a+b+2 = 10$ a 150 , preferentemente 25 a 120 ,

30 $b = 0$ a 25 , preferentemente $0,5$ a 15 ,

$x = 3$ a 10 , preferentemente 3 ,

$y = 1$ a 30 , preferentemente 5 a 25 ,

$R^4 =$ igual o diferente a H , $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ o restos fenilo,

$R^5 =$ igual o diferente a H , restos alquilo o acilo, preferentemente H , CH_3 o $COCH_3$.

35 Puede ser ventajoso que al menos 50 % en moles de restos R^4 sean = H , preferentemente al menos 90 % en moles de restos R^4 sean = H , en los compuestos de siloxano de la Fórmula (I). Además puede ser ventajoso que al menos 5 % de restos R^4 sean = metilo, preferentemente al menos 10 % en moles de restos R^4 sean = metilo, en los compuestos de siloxano de la Fórmula (I).

40 Preferentemente se emplean aquellos compuestos de siloxano de la Fórmula (I) en los que al menos 50 % en moles de restos R^4 son = H , y en los que al menos 10 % en moles de restos R^4 son = metilo. Preferentemente están presentes aquellos compuestos de siloxano de la Fórmula (I) en los que al menos 90 % en moles de restos $R^4 = H$ y al menos 5 % en moles de restos R^4 son = metilo.

45 Son especialmente preferentes aquellos compuestos de siloxano de la Fórmula (I) en los que al menos 5 % en moles de restos R^5 son = restos alquilo o acilo, preferentemente restos CH_3 o $COCH_3$, de modo especialmente preferente restos metilo.

Puede ser ventajoso que los restos R⁴ y R⁵ preferentes en los compuestos de siloxano de la Fórmula (I) se presenten en los intervalos de porcentaje en moles indicados anteriormente.

En compuestos de siloxano de la Fórmula (I) especialmente preferente, el cociente a/b es mayor que 7, preferentemente mayor que 8, de modo especialmente preferente mayor que 10.

- 5 Puede ser ventajoso que al menos 10 % de equivalencia (y como máximo 50 % de equivalencia) de restos R² en los compuestos de siloxano de la Fórmula (I) sean grupos alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (referido al número total de restos R² en el compuesto de siloxano).

Preferentemente se pueden emplear 0,05 a 10 partes en peso de compuestos de silicio por 100 partes en peso de componentes de polioliol.

- 10 En especial el empleo de los compuestos de silicio citados anteriormente en combinación con la cera a emplear según la invención posibilita muy buenos resultados respecto a las espumas deseadas según la invención.

15 Como biocidas se pueden emplear productos comerciales, como clorofeno, benzoisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-2-triazina), clorometilisotiazolinona, metilisotiazolinona o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano, que son conocidos bajo los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.

20 En la producción de espuma de PUR, frecuentemente se mezclan todos los componentes excepto los polioles e isocianatos antes del espumado para dar una mezcla activadora. Esta puede contener, entre otras, las ceras a emplear según la invención, así como estabilizadores, catalizadores, o bien combinaciones de catalizadores, el agente propulsor, a modo de ejemplo agua, así como eventualmente otros aditivos, como agentes ignífugos, pinturas, biocidas, etc, según receta de la espuma blanda de poliuretano. Tal mezcla activadora puede ser también una composición según la invención.

25 En el caso de los agentes propulsores se diferencia entre agentes propulsores químicos y físicos. A los agentes propulsores químicos pertenece, por ejemplo, agua, cuya reacción con los grupos isocianato conduce a la formación de CO₂. La densidad bruta de la espuma se puede controlar mediante la cantidad de agua añadida, situándose las cantidades de empleo de agua preferentes entre 0,5 y 7,5 partes, referidas a 100,0 partes de polioliol. Además, alternativamente y/o también de manera adicional se pueden emplear agentes propulsores físicos, como dióxido de carbono, acetona, hidrocarburos, como n-, iso- o ciclopentano, ciclohexano, hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, tetrafluoretano, pentafluorpropano, heptafluorpropano, pentafluorbutano, hexafluorbutano y/o dicloromonofluoretano. En este caso, la cantidad de agente propulsor físico se sitúa preferentemente en el intervalo entre 1 y 20 partes en peso, en especial 1 a 15 partes en peso, la cantidad de agua se sitúa preferentemente en el intervalo entre 0,5 y 10 partes en peso, en especial 1 a 5 partes en peso. De los agentes propulsores físicos es preferente dióxido de carbono, que se emplea preferentemente en combinación con agua como agente propulsor químico.

35 Para la producción de una espuma blanda de poliuretano se hace reaccionar preferentemente una combinación (mezcla) de polioliol, isocianato di- o polifuncional, cera a emplear según la invención, catalizador de amina, compuesto orgánico de potasio, cinc y/o estaño u otros catalizadores que contienen metales, estabilizador, agente propulsor, preferentemente agua para la formación de CO₂ y, en caso necesario, adición de agentes propulsores físicos, en caso dado bajo adición de agentes ignífugos, estabilizadores UV, pastas colorantes, biocidas, cargas, reticulantes u otros agentes auxiliares de elaboración. La combinación, o bien la mezcla, pueden ser igualmente composiciones según la invención.

Como isocianatos se pueden emplear compuestos de isocianato orgánicos, que contienen al menos dos grupos isocianato. Generalmente entran en consideración los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, y preferentemente aromáticos conocidos en sí. De modo especialmente preferente se emplean isocianatos en un intervalo de 60 a 140 % en moles, respecto a la suma de los componentes que consumen isocianato.

45 En particular cítense a modo de ejemplo: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianatos cicloalifáticos, como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluleno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dodiclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,2'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-

difenilmetano, y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI crudo), y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno. Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear por separado o en forma de sus mezclas.

También es posible emplear isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

5 Especialmente han dado buen resultado como poliisocianatos orgánicos y, por lo tanto, se aplican preferentemente:

diisocianato de tolueno, mezclas de isómeros de diisocianato de difenilmetano, mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetilo, o diisocianato de tolueno con diisocianato de difenilmetano y/o poliisocianato de polifenilpolimetilo, o los denominados prepolímeros.

10 Se pueden emplear TDI (mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno), así como también MDI (diisocianato de 4,4'-difenilmetano). El denominado "MDI crudo" o "MDI polimérico" contiene, además del isómero 4,4', también los isómeros 2,4' y 2,2', así como productos de número de núcleos más elevado. Se denomina "MDI puro" productos de dos núcleos constituidos predominantemente por mezclas de isómeros 2,4' y 4,4', o bien sus prepolímeros. Se indican otros isocianatos apropiados en las solicitudes de patente DE 444898 y EP 1095968, a las que se hace referencia en su totalidad.

15 Se denominan reticulantes compuestos polifuncionales de bajo peso molecular, reactivos frente a isocianatos. Son apropiadas sustancias terminadas en hidroxilo o amina, como glicerina, trietanolamina (TEOA), dietanolamina (DEOA) y trimetilolpropano. La concentración de empleo se sitúa habitualmente entre 0,1 y 5 partes, referidas a 100 partes de polioliol, según formulación, pero también puede ser diferente a ésta. En el caso de empleo de MDI crudo en el espumado de moldeo, éste adopta igualmente una función reticulante. El contenido en reticulantes de bajo peso
20 molecular se puede reducir correspondientemente en el caso de cantidad creciente de MDI crudo.

Según la invención se puede aplicar espumado tanto en bloque, como también de moldeo. Se pueden emplear todos los procedimientos conocidos por el especialista para la producción de espumas blandas de poliuretano. De este modo, el proceso de espumado se puede efectuar, por ejemplo, en sentido tanto horizontal como también vertical, en instalaciones discontinuas o continuas. Del mismo modo se pueden utilizar las formulaciones de aditivos según la invención para la tecnología de CO₂. El empleo en máquinas de baja presión y alta presión es posible, pudiéndose tanto dosificar las formulaciones según la invención directamente en la cámara, como también mezclar uno de los componentes que llegan después a la cámara de mezclado ya antes de la cámara de mezclado. La adición con mezclado se puede efectuar también en el tanque de materias primas.
25

30 Como componentes de polioliol se pueden emplear todos los compuestos de polioliol conocidos, en especial también a base de materias primas regenerativas.

En este caso se puede tratar, por ejemplo, de polieter- o poliesterpolioles, que portan típicamente 2 a 6 grupos OH por molécula y pueden contener también heteroátomos, como nitrógeno, fósforo o halógenos, además de carbono, hidrógeno y oxígeno; preferentemente se emplean polieterpolioles. Tales polioles se pueden producir según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores, y bajo adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos enlazados, o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis, como por ejemplo pentacloruro amónico o fluoruro bórico eterato, o mediante catálisis de cianuro metálico doble. Los óxidos de alquileo apropiados contienen preferentemente 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son ejemplos tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-, o bien 2,3-butileno; preferentemente se emplean óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. En especial, también se puede emplear óxido de estireno. Los óxidos de alquileo se pueden emplear por separado, de manera alternante sucesivamente o como mezclas. Como molécula iniciadora entran en consideración agua o alcoholes 2- y 3-valentes, como etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, etc. También se pueden emplear polioles polifuncionales, como por ejemplos azúcares, como iniciadores. Los polieterpolioles, preferentemente polioxipropileno-polioxietileno-polioles poseen ventajosamente una funcionalidad de 2 a 8 y pesos moleculares promedio en número ventajosamente en el intervalo de 500 a 8000, preferentemente 800 a 4500. Otros polioles son conocidos por el especialista, y se pueden extraer, por ejemplo, de los documentos EP-A-0 380 993 o US-A-3 346557, a los que se hace referencia en su totalidad.
35
40
45

Para la producción de espumas blandas de moldeo y altamente elásticas se emplean polieteralcoholes bi- y/o trifuncionales, que presentan preferentemente más de 50 % en moles, referido a la suma de grupos hidroxilo, de grupos hidroxilo primarios, en especial aquellas con un bloque de óxido de etileno en el extremo de cadena, o aquellas que se basan solo en óxido de etileno.
50

Para la producción de espumas blandas en bloque se emplean polieteralcoholes di- y/o trifuncionales, que presentan grupos hidroxilo secundarios, preferentemente más de 80 % en moles, en especial aquellos con un bloque de óxido

de propileno o bloque estadístico de óxido de propileno y etileno en el extremo de cadena, o aquellas que se basan solo en bloques de óxido de propileno.

5 Como componentes de polioliol a base de materias primas regenerativas (NOP) se pueden emplear, por ejemplo, los descritos en las solicitudes de patente WO 2004/020497, US 2006/0229375, WO 2009/058367, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO2006/116456 y EP 1678232. Son NOP preferentes aquellas que se pueden obtener, por ejemplo, a base de aceite de ricino, aceite de habas de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de palma o aceite de girasol. Con excepción de aceite de ricino, los aceites vegetales citados anteriormente no contienen grupos hidroxilo. La introducción de los grupos hidroxilo necesarios para la formación de poliuretano se puede efectuar según diferentes procedimientos, de los cuales se citan algunos a modo de ejemplo
10 en este caso: ozonólisis con subsiguiente hidrogenación [Petrovic ZS, Zhang W, Javni I, Biomacromolecules 2005; 6: 713-9]; epoxidación con subsiguiente apertura de anillo (WO 2009/058367; US6433121); hidroformulación con subsiguiente hidrogenación (WO2004096744); oxidación al aire con subsiguiente apertura de anillo o hidroformulación (US 2006/0229375); transformación microbiológica en polioles OH-funcionales [Hou CT, Adv. Appl. Microbiol. 1995; 41: 1-23]. Los biopolioles OH-funcionalizados se pueden emplear directamente, o bien tras una alcoxilación, para la producción de espumas de poliuretano. La alcoxilación de biopolioles OH-funcionalizados se puede efectuar según el procedimiento de alcoxilación alcalina o bajo empleo de catalizadores DMC.
15

Otra clase de polioles son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de polioliol con isocianato en una proporción molar de 100 a 1 hasta 5 a 1, preferentemente 50 a 1 hasta 10 a 1. Tales prepolímeros se emplean preferentemente disueltos en polioliol, correspondiendo el polioliol preferentemente al polioliol empleado para la producción de los prepolímeros.
20

Constituyen otra clase de polioles los denominados polioles de cuerpos de relleno (polioles poliméricos). Estos se distinguen por que contienen cargas sólidas orgánicas hasta un contenido en producto sólido de 40 % en peso o más en distribución dispersa. Entre otros se pueden emplear:

25 Polioles de SAN: éstos son polioles altamente reactivos, que contienen un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN) dispersado.

Polioles de PHD: éstos son polioles altamente reactivos, que contienen poliurea igualmente en forma dispersada.

Polioles de PIPA: éstos son polioles altamente reactivos, que contienen un poliuretano, a modo de ejemplo mediante reacción in situ de un isocianato con una alcanolamina en un polioliol convencional, en forma dispersada.

30 La proporción de cuerpo sólido, que se puede situar preferentemente entre 5 y 40 % en peso según aplicación, referido al polioliol, es responsable de una apertura de células mejorada, de modo que el polioliol se vuelve espumable de manera controlada en especial con TDI, y no se produce una contracción de las espumas. De este modo, el cuerpo sólido actúa como auxiliar de proceso esencial. Otra función consiste en controlar la dureza a través de la proporción de producto sólido, ya que proporciones en cuerpo sólido más elevadas provocan una dureza de espuma más elevada.

35 Las formulaciones con polioles que contienen producto sólido presentan estabilidad propia claramente menor, y por lo tanto, además de la estabilización química debida a la reacción de reticulación, requieren también adicionalmente una estabilización física.

Según contenido en producto sólido de los polioles, éstos se emplean por separado o en mezcla con los polioles no cargados citados anteriormente.

40 Como agentes propulsores se pueden emplear los agentes propulsores citados. En la producción de la espuma de poliuretano se emplean preferentemente agua, cloruro de metileno, pentano, alcanos, alcanos halogenados, acetona y/o dióxido de carbono como agentes propulsores.

El agua se puede añadir directamente a la mezcla, o bien añadir como componente secundario de uno de los eductos, como por ejemplo el componente de polioliol, con éste a la mezcla.

45 Además de agentes propulsores físicos, y en caso dado agua, también se pueden emplear otros agentes propulsores químicos, que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas, como por ejemplo ácido fórmico.

50 En la mezcla pueden estar presentes como catalizadores aquellos que catalizan la reacción de gelificación (polioliol de isocianato), la reacción de propulsión (isocianato-agua) o la di-, o bien trimerización de isocianato. Son ejemplos típicos las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletildiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietildiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N,N-

5 dimetilhexadecilamina, oxaazasilinano, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, N,N-dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, compuestos, o bien sales de cinc, compuestos, o bien sales de estaño, preferentemente ricinoleato de estaño, y sales potásicas, como acetato potásico y 2-etilhexanoato potásico. Como catalizadores se emplean preferentemente aquellos que presentan ricinoleato de estaño y/o N,N-dimetilhexadecilamina.

Las cantidades de empleo apropiadas se ajustan al tipo de catalizador, y se sitúan habitualmente en el intervalo de 0,02 a 5 pphp (= partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polioli).

10 Por medio del procedimiento según la invención es obtenible una espuma de poliuretano, en especial una espuma blanda de poliuretano, que se distingue especialmente por que, como se describe anteriormente, presenta una estructura celular aumentada, de modo que se observa un aumento del tamaño celular, y con éste un descenso del número de células por unidad de longitud que, por ejemplo, es determinable microscópicamente, en comparación con espuma de poliuretano, que se produce de modo análogo por lo demás, pero sin empleo de la cera.

Correspondientemente, otro objeto de la presente invención es una espuma de poliuretano obtenible conforme a un procedimiento según la invención como se describe anteriormente.

15 En el caso de la espuma de poliuretano se puede tratar en especial de una espuma blanda de poliuretano, espuma blanda caliente, espuma dura, espuma de éster, espuma blanda viscoelástica o espuma de resistencia elevada (espuma de HR; espuma fría), en especial una espuma en bloque de HR, espuma en bloque blanda o espuma de moldeo de HR.

20 En especial en la producción de espuma en bloque de HR, la presente invención posibilita resultados sumamente buenos respecto al aumento de la espuma.

Por lo tanto, en una forma de realización especialmente preferente, la espuma de poliuretano generada según la invención es una espuma en bloque de HR.

25 Otro objeto de la invención se sitúa en el empleo de ceras con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C como aditivo en la producción de espumas de poliuretano para el aumento de la estructura de espuma, según la reivindicación 7.

Se da a conocer el empleo de ceras con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C como aditivo en la producción de espumas de poliuretano para el aumento de la capacidad de la espuma resultante para descargar humedad, en especial vapor de agua.

30 Se da a conocer el empleo de ceras con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C como aditivo en la producción de espumas de poliuretano para el aumento de la capacidad de la espuma resultante para descargar calor.

En relación con formas preferentes de realización de estos empleos citados anteriormente, en especial respecto a la cera empleada, se remite a la anterior descripción.

35 Otro objeto de la presente invención es una composición para la producción de espuma de poliuretano, que comprende al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioli, estando contenido como aditivo cera con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C, según la reivindicación 8.

40 El concepto de la composición en este sentido comprende también composiciones multicomponente en las que se pueden mezclar dos o más componentes para generar una reacción química, que conduce a la producción de espuma de poliuretano. El concepto de composición comprende en especial la combinación (mezcla) de al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioli, así como cera con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C.

45 Una composición preferente según la invención para la producción de espuma de poliuretano puede contener polioli, por ejemplo, en cantidades de 25 a 75 % en peso, agua, por ejemplo, en cantidades de 1 a 5 % en peso, catalizador, por ejemplo, en cantidades de 0,05 a 2 % en peso, agente propulsor físico, por ejemplo, en cantidades de 0 a 25 % en peso (por ejemplo 0,1 a 25 % en peso), estabilizadores (como por ejemplo estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores orgánicos que contienen Si y que no contienen Si, y agentes tensioactivos), por ejemplo en cantidades de 0,3 a 5 % en peso, isocianato, por ejemplo, en cantidades de 20 a 50 % en peso, y cera a emplear según la invención, por ejemplo, en cantidades de 0,00001 a 1 % en peso (preferentemente 0,00005 a 0,5 % en peso).

50

ES 2 744 174 T3

En relación con formas preferentes de realización de estas composiciones citadas anteriormente se remite en especial a la anterior descripción respecto a la cera empleada.

5 Con la espuma de poliuretano según la invención son accesibles artículos que contienen esta espuma de poliuretano o están constituidos por ésta. Las espumas de poliuretano según la invención se pueden emplear en especial en la industria del mueble, colchones, vehículos, bolsos, zapatos, así como materiales textiles, pero también en el hogar y en el sector técnico. Los artículos correspondientes pueden ser, por ejemplo, tapicerías, aislamientos de neveras, espumas de pulverización, elementos compuestos (metálicos) para el aislamiento (en construcción), almohadas, asientos de automóviles o reposacabezas de automóviles. En particular son especialmente apropiados colchones, almohadas, así como cojines, es decir, artículos en los que es importante el transporte de humedad.

10 A continuación se explica más detalladamente el objeto de la presente invención por medio de ejemplos, sin que el objeto de la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares.

Ejemplos

Como materias primas para la producción de todas las espumas citadas a continuación se emplearon las materias primas citadas en la Tabla 1.

15 Tabla 1: materias primas para la producción de espumas

Poliol 1	Polieterol trifuncional, MW 3500, OHZ 35, BAYER AG
Poliol 2	Polieterol trifuncional, OHZ 29, 20 % dispersión de poliurea, BAYER AG
Poliol 3	Polieterol trifuncional, OHZ 48, MW 3500, DOW Chemicals
Poliol 4	Polieterol trifuncional, OHZ 20, 45 % cargado con estirenoacrilonitrilo, DOW Chemicals
Poliol 5	Polieterol trifuncional, OHZ 32, BAYER AG
Poliol 6	Polieterol trifuncional, OHZ 30, 15 % cargado con estirenoacrilonitrilo, DOW Chemicals
Catalizador 1	Tegoamin BDE (70 % bis(-2-dimetilaminoetiléter en dipropilenglicol), Evonik Industries AG
Catalizador 2	Tegoamin DEOA 85 (dietanolamina 85 % en agua), Evonik Industries AG
Catalizador 3	Tegoamin 33 (33 % trietilamina en dipropilenglicol), Evonik Industries AG
Catalizador 4	Trietanolamina 99% Evonik Industries AG
Catalizador 5	Tegoamin DMEA (dimetiletanolamina), Evonik Industries AG
Catalizador 6	Kosmos 29 (octoato de estaño), Evonik Industries AG (en este caso 10 % disuelto en polioliol 1 o 3 o 6)
Catalizador 7	Tegoamin B 75 (75 % Tegoamin 33, 25% Tegoamin BDE), Evonik Industries AG
Reticulante 1	Glicerina, calidad técnica
Reticulante 2	Ortegol 204, (preparado reticulante acuoso de acción retardada), Evonik Industries AG
Estabilizador de silicona 1	Tegostab BF 2470, Evonik Industries AG (preparado de polisiloxanos organomodificados)
Estabilizador de silicona 2	Tegostab B 8680, Evonik Industries AG (preparado de polisiloxanos organomodificados)
Estabilizador de silicona 3	Tegostab B 8724 LF2, Evonik Industries AG (preparado de polisiloxanos organomodificados)
Estabilizador de silicona 4	Tegostab B 8715 LF2, Evonik Industries AG (preparado de polisiloxanos organomodificados)
Estabilizador de silicona 5	Tegostab B 8742 LF2, Evonik Industries AG (preparado de polisiloxanos organomodificados)

Estabilizador de silicona 6	Tegostab B 8707 LF2, Evonik Industries AG (preparado de polisiloxanos organomodificados)
Mezcla 1	Dispersión cerácea: microcera con punto de solidificación en el intervalo de 60 a 75°C dispersada en éster de sorbitano
Isocianato 1	Diisocianato de tolueno, TDI 80, (80 % isómeros 2,4, 20 % isómero 2,6, Bayer Material Science AG
Isocianato 2	VT 60/40, (60 % TDI diisocianato de tolueno, 40% MDI Desmodur 44V20), Bayer Material Science AG

Ejemplo 1: campo de aplicación espuma en bloque de HR

Para la comparación técnica de aplicación con el aditivo ceráceo según la invención se empleó la siguiente formulación en la Tabla 2.

5 Tabla 2: formulación para la producción de espuma en bloques de HR

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioliol)			
Ejemplo	V1	E1	E2
Poliol 1	60	60	60
Poliol 2	40	40	40
Agua, total	4,20	4,20	4,20
Agua por separado	3,78	3,78	3,78
Índice de isocianato	95,5	95,5	95,5
Isocianato 1	47,7	47,7	47,7
Catalizador 1	0,07	0,07	0,07
Catalizador 2	1,73	1,73	1,73
Catalizador 3	0,5	0,5	0,5
Mezcla 1	0	0,05	0,1
Estabilizador de silicona 2	1,0	1,0	1,0

10 Se produjeron las espumas de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, a continuación se añadió el isocianato y se introdujo con agitación rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a una caja metálica abierta de 27 cm x 27 cm de tamaño, con una altura de pared de 27 cm, que estaba revestida con papel. En este caso se produjo una espuma que tenía las propiedades físicas descritas a continuación.

Para la determinación de la estructura celular se cortó el bloque de espuma y se tiñó el plano superior de la superficie con un lápiz negro. Con una lente de aumento se contó ópticamente el número de células que se encontraban dentro de un centímetro.

15 Por lo demás se midió también la fuerza de prensado (Force-To-Crush, FTC). En este caso se comprimieron las espumas 10 veces a 50 % de su altura. En este caso, el 1^{er} valor de medición (FTC 1 en Newton) es una medida del número de células abiertas de la espuma. A continuación se prensó la espuma (manualmente) por completo para poder determinar la dureza de la espuma prensada en el 11^o valor de medición (FTC 11 en Newton). El valor 1-11 es una medida de la prensabilidad de una espuma, y es matemáticamente la diferencia entre la espuma recién producida aún sin dañar y la espuma completamente prensada.

20

En la Tabla 3 se reúnen los ejemplos comparativos y según la invención. Por lo demás se midieron las siguientes propiedades mecánicas:

- Tensión de compresión en un 40 % de compresión según la norma DIN EN ISO 3386
- Deformación permanente según la norma DIN EN ISO 1856

- Flujo de aire según la norma DIN EN ISO 7231
- Elasticidad de rebote de bola según la norma DIN EN ISO 8307
- Densidad aparente kg/m³ según la norma DIN EN ISO 845
- Serie de compresión en húmedo, realizada según el método Toyota TSM7100 G, artículo 4.8.2 (serie de compresión tras resistencia a humedad) página 12
- Porosidad (método de contrapresión): EN ISO 29053

Tabla 3: resultados de las propiedades físicas de las espumas

	V1	E1	E2
Densidad / kg/m ³	26,5	25,9	25,4
Dureza al recalado (tensión de compresión) en un 40 % de compresión Kompression / Deformation / kPa	1,8	1,8	1,8
Deformación permanente serie de compresión / % [70%, 22h, 70°C]	42,0	41,3	27,3
Deformación permanente serie en húmedo / % [50%, 22h, 50°C, 95%RH]	28,7	27,3	28,0
Células / cm	11	10	9
FTC 1 / N	150	161	171
FTC 11 / N	64	67	68
FTC 1-11 / N	86	94	103
Flujo de aire / scfm	0,36	0,42	0,40
Elasticidad de rebote / %	65	65	65

- Los resultados de la medición de densidad muestran que no se producen fluctuaciones de densidad significativas. Tampoco se influye sobre la dureza al recalado. El número de células por centímetro muestra un descenso de células por centímetro en el caso de empleo del aditivo ceráceo, lo que corresponde a un aumento de la espuma.

Ejemplo 2: campo de aplicación espuma en bloque de HR

Para la comparación técnica de aplicación con la mezcla de aditivos según la invención se empleó la siguiente formulación de espuma en la Tabla 4.

- Tabla 4: formulación para la producción de espuma en bloque de HR

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioliol)				
Ejemplo	V2	E3	E4	E5
Poliol 1	100	100	100	100
Índice de isocianato	101	101	101	101
Isocianato 1	41,02	41,02	41,02	41,02
Agua, total	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua, separada	2,18	2,18	2,18	2,18
Catalizador 1	0,1	0,1	0,1	0,1
Catalizador 2	0,58	0,58	0,58	0,58
Catalizador 3	0,4	0,4	0,4	0,4
Catalizador 6	0,15	0,15	0,15	0,15
Mezcla 1	0	0,05	0,1	0,2
Reticulante 2	3,0	3,0	3,0	3,0
Estabilizador de silicona 3	1,0	1,0	1,0	1,0

5 Se produjeron las espumas de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, a continuación se añadió el isocianato y se introdujo con agitación rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a una caja metálica abierta de 27 cm x 27 cm de tamaño, con una altura de pared de 27 cm, que estaba revestida con papel. En este caso se produjo una espuma que tenía las propiedades físicas descritas a continuación.

Para la determinación de la estructura celular y de los valores FTC se procedió como anteriormente.

En la Tabla 5 se reúnen los ejemplos comparativos y según la invención.

Tabla 5: resultados de propiedades físicas de las espumas

	V2	E3	E4	E5
Densidad / kg/m ³	32,2	32,1	32,0	31,9
Dureza al recalado (tensión de compresión) en un 40 % de compresión Kompression / Deformation / kPa	2,0	2,0	2,1	2,2
Deformación permanente serie de compresión / % [70%, 22h, 70°C]	18,0	11,3	6,0	4,0
Deformación permanente serie en húmedo / % [50%, 22h, 50°C, 95%RH]	20,7	19,3	16,7	19,3
Células / cm	11	10	9	8
FTC 1 / N	188	187	174	161
FTC 11 / N	68	70	69	73
FTC 1-11 / N	120	117	105	88
Flujo de aire / scfm	0,47	0,45	0,56	0,47
Elasticidad de rebote / %	65	65	65	65

10 Los resultados de la medición de densidad muestran que no se producen fluctuaciones de densidad significativas. Tampoco se influye, o apenas se influye sobre la dureza al recalado. El número de células por centímetro muestra un número descendente de células por centímetro con cantidad creciente de mezcla 1 empleada, lo que corresponde a un aumento de la espuma.

Ejemplo 3: campo de aplicación espuma en bloque blanda convencional

15 Para la comparación técnica de aplicación con la mezcla de aditivos según la invención se empleó la siguiente formulación de espuma en la Tabla 6.

Tabla 6: formulación para la producción de espuma en bloque blanda

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioli)					
Ejemplo	V3	E6	E7	E8	E9
Poliol 3	100	100	100	100	100
Índice de isocianato	110	110	110	110	110
Isocianato 1	40,10	40,10	40,10	40,10	40,1
Agua, total	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Catalizador 6	0,15	0,15	0,15	0,15	0,11
Catalizador 7	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Mezcla 1	0	0,5	1,0	2,0	2,0
Estabilizador de silicona 1	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

20 Se produjeron las espumas de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, a continuación se añadió el isocianato y se introdujo con agitación rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a una caja metálica abierta de 27 cm x

ES 2 744 174 T3

27 cm de tamaño, con una altura de pared de 27 cm, que estaba revestida con papel. En este caso se produjo una espuma que tenía las propiedades físicas descritas a continuación.

Para la determinación de la estructura celular se procedió como anteriormente.

Tabla 7: resultados de las propiedades físicas de las espumas

	V3	E6	E7	E8	E9
Densidad / kg/m ³	30,3	30,3	30,8	31,0	31,8
Dureza al recalado (tensión de compresión) en un 40 % de compresión Kompression / Deformation / kPa	4,2	4,2	3,9	4,2	3,8
Deformación permanente serie de compresión / % [70%, 22h, 70°C]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Serie en húmedo / % [50%, 22h, 50°C, 95%RH]	4,0	4,0	4,0	4,0	0
Células / cm	13,5	13	13	12,5	12,0
Flujo de aire / scfm	3,01	2,55	2,31	1,84	2,77
Elasticidad de rebote / %	50	50	50	50	50
Porosidad / mm de columna de agua	26,2	30,2	33,6	50,0	23,2

5 Los resultados de la medición de densidad muestran que no se producen fluctuaciones de densidad significativas. Apenas se influye sobre la dureza al recalado. El número de células por centímetro muestra una tendencia descendente con cantidad creciente de mezcla 1 empleada, lo que corresponde a un aumento de la espuma. Además, se puede determinar que el número de células cerradas aumenta ligeramente con proporción creciente de mezcla 1, lo que se hace visible mediante la propiedad de la porosidad. Mediante una ligera adaptación de la formulación de espuma (E9), la espuma se puede ajustar de nuevo en número de células abiertas.

Ejemplo 4: campo de aplicación de espuma de moldeo de HR con MDI/TDI

Para la comparación técnica de aplicación con la mezcla de aditivos según la invención se empleó la siguiente formulación de espuma en la Tabla 8.

15 Tabla 8: formulación para la producción de espuma de moldeo de HR

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioliol)				
Ejemplo	V4	E10	E11	E12
Polioliol 1	100	100	100	100
Índice de isocianato	102	102	102	102
Isocianato 2	46,24	46,24	46,24	46,24
Agua, total	3,0	3,0	3,0	3,0
Catalizador 3	0,6	0,6	0,6	0,6
Catalizador 4	2,0	2,0	2,0	2,0
Catalizador 5	0,2	0,2	0,2	0,2
Mezcla 1	0	0,05	0,1	0,2
Estabilizador de silicona 4	0,6	0,6	0,6	0,6

20 Se produjeron las espumas de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, a continuación se añadió el isocianato y se introdujo con agitación rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a un molde rectangular de aluminio con las dimensiones 40x40x10 cm, que estaba calentado a una temperatura de 40°C y se dejó endurecer la masa durante 10 minutos.

La determinación de los valores de FTC y el número de células por centímetro se efectuó como anteriormente.

Tabla 9: resultados de propiedades físicas de las espumas

	V4	E10	E11	E12
Densidad / kg/m ³	46,0	46,1	46,0	46,1
Dureza al recalado (tensión de compresión) en un 40 % de compresión Kompression / Deformation / kPa	2,9	2,9	3,0	3,3
Deformación permanente serie de compresión / % [70%, 22h, 70°C]	0,0	0,0	0,0	0,0
Deformación permanente serie en húmedo / % [50%, 22h, 50°C, 95%RH]	0,0	0,0	0,0	0,0
Células / cm	10	9	8	5,5
FTC 1 / N	1047	864	716	542
FTC 11 / N	114	106	125	129
FTC 1-11 / N	933	758	591	413
Elasticidad de rebote / %	73	72	71	70

5 Los resultados de la medición de densidad muestran que no se producen fluctuaciones de densidad significativas. Del mismo modo se influye mínimamente sobre la dureza al recalado. El número de células por centímetro muestra claramente un número descendente de células por centímetro con cantidad creciente de mezcla 1 empleada, lo que corresponde a un aumento de la espuma. Además, se puede determinar que el número de células abiertas aumenta significativamente con proporción creciente de mezcla 1, lo que muestra claramente el valor FTC 1.

(Valores FTC elevados = número de células cerradas elevado, valores FTC reducidos = número de células abiertas elevado)

10 **Ejemplo 5: campo de aplicación espuma de moldeo de HR con TDI**

Para la comparación técnica de aplicación con la mezcla de aditivos según la invención se empleó la siguiente formulación de espuma en la Tabla 10.

Tabla 10: formulación para la producción de espuma de moldeo de HR

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioli)

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioli)				
Ejemplo	V5	E13	E14	E15
Poliol 4	26,67	26,67	26,67	26,67
Poliol 5	73,33	73,33	73,33	73,33
Índice de isocianato	98	98	98	98
Isocianato 1	46,3	46,3	46,3	46,3
Agua, total	3,98	3,98	3,98	3,98
Agua, separada	3,83	3,83	3,83	3,83
Catalizador 1	0,06	0,06	0,06	0,06
Catalizador 2	1,0	1,0	1,0	1,0
Catalizador 3	0,41	0,41	0,41	0,41
Reticulante 1	0,6	0,6	0,6	0,6
Mezcla 1	0	0,1	0,2	0,3
Estabilizador de silicona 5	0,7	0,7	0,7	0,7

5 Se produjeron las espumas de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, a continuación se añadió el isocianato y se introdujo con agitación rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a un molde rectangular de aluminio con las dimensiones 40x40x10 cm, que estaba calentado a una temperatura de 67°C y se dejó endurecer la formulación durante 6 minutos.

La determinación de los valores de FTC y el número de células por centímetro se efectuó como anteriormente.

Tabla 11: resultados de propiedades físicas de las espumas

	V5	E13	E14	E15
Densidad / kg/m ³	33,1	32,7	32,9	32,8
Dureza al recalado (tensión de compresión) en 40% de compresión / deformación en kPa	3,0	2,9	3,0	3,1
Deformación permanente / serie de compresión / % [70%, 22h, 70°C]	6,4	5,6	1,6	0,0
Deformación permanente / serie en húmedo / % [50%, 22h, 50°C, 95%RH]	28,0	31,2	27,2	22,4
Células / cm	15	14	11	9
FTC 1 / N	1927	1975	2038	1767
FTC 11 / N	158	168	180	181
FTC 1-11 / N	1769	1807	1858	1586
Elasticidad de rebote / %	60	58	54	50

10 Los resultados de la medición de densidad muestran que no se producen fluctuaciones de densidad significativas. No se influye negativamente sobre la dureza al recalado. El número de células por centímetro muestra claramente una tendencia descendente con cantidad creciente de mezcla 1 empleada, lo que corresponde a un aumento de la espuma. Además, se puede determinar que el número de células abiertas aumenta significativamente con proporción creciente de mezcla 1, lo que muestra claramente el valor FTC 1.

Ejemplo 6: campo de aplicación espuma en bloque de HR (espumado a máquina)

15 Se produjeron bloques de espuma en una máquina de espumado de baja presión de la firma Polytec EMC tipo DG 107 de modo habitual por lo demás. La máquina de espumado se accionó con los siguientes parámetros:

Producción de componente A (mezcla de poliols): 2,4 kg/min

Presión de bombeo de polioli: 15 bar

Producción de componente B (isocianato): 0,66 kg/min

20 Presión de bombeo de isocianato: 10 bar

Velocidad de rotación: 3000 U/min

Presión de trabajo previa 5,5 bar

25 Para la producción de bloques de espuma se empleó la formulación indicada en la Tabla 12. Para cada uno de los tres espumados se mezclaron entre sí todas las materias primas excepto el isocianato, y se cargaron en el depósito de reserva como mezcla de poliols de la máquina. Esta mezcla de poliols se agitó/mezcló con el isocianato en la respectiva proporción de mezcla en el cabezal de mezclado. El Ejemplo V6 representa el ensayo comparativo, los Ejemplos E16 y E17 son ejemplos según la invención.

Tabla 12: formulación para la producción de espuma en bloque de HR

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de polioli)			
Ejemplo	V6	E16	E17
Polioli 6	100	100	100

ES 2 744 174 T3

(Datos en partes en peso por 100 partes en peso de poliol)			
Ejemplo	V6	E16	E17
Índice de isocianato	105	105	105
Isocianato 1	28,5	28,5	28,5
Agua, total	2,00	2,00	2,00
Agua, separada	1,79	1,79	1,79
Catalizador 1	0,05	0,05	0,05
Catalizador 2	1,41	1,41	1,41
Catalizador 3	0,15	0,15	0,15
Catalizador 6	0,15	0,15	0,15
Mezcla 1	0	0,075	0,15
Estabilizador de silicona 6	0,6	0,6	0,6

Después se introdujo la mezcla de reacción en una caja metálica abierta de 27 cm x 27 cm de tamaño, con una altura de pared de 27 cm, que estaba revestida con papel. En este caso se produjo una espuma que tenía las propiedades físicas descritas a continuación.

- 5 De la espuma obtenida se cortó en primer lugar un disco de 5 cm de grosor del lado. Por lo demás se eliminó 1 cm de la zona de borde. Después se cortó el núcleo de espuma remanente en una capa de 12 cm de altura.

La determinación de los valores FTC y el número de células por centímetro se efectuó por lo demás como anteriormente.

Los resultados de estas determinaciones se reflejan en la Tabla 13.

- 10 Tabla 13: resultados de propiedades físicas

	V6	E16	E17
Células / cm	10	9,5	8,5
FTC 1 / N	166	130	125
FTC 11 / N	129	106	105
FTC 1-11 / N	37	24	20

Respecto al número de células, los ejemplos según la invención muestran que el empleo de la mezcla 1 conduce a una estructura celular aumentada también en este caso. En los valores de prensado (FTC1) se muestra también que las espumas E16 a E17 son de células abiertas.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de espuma de poliuretano mediante reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, caracterizado por que como aditivo se emplea cera con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C, determinable según la norma ISO 2207, siendo > 50 % en peso de la cera a emplear una cera microcristalina, y seleccionándose la cantidad de cera de modo que por 100 partes en peso de polioliol, que comprende todos los componentes de polioliol empleados, se emplean 0,0001 a 5 partes en peso, y empleándose la cera en forma dispersada, actuando disolventes orgánicos como agentes dispersantes.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cera presenta un punto de solidificación en el intervalo de 50°C a 80°C.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cera presenta un punto de solidificación en el intervalo de 55°C a 80°C.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cera presenta un punto de solidificación en el intervalo de 60°C a 75°C.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la cera se selecciona a partir de ceras minerales, ceras sintéticas o sus mezclas.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el disolvente orgánico se selecciona a partir de ésteres de alcoholes mono o polivalentes, así como poliéteres.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el disolvente orgánico se selecciona a partir de los ésteres de ácidos grasos o alcoholes mono o polivalentes.
- 20 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el disolvente orgánico se selecciona a partir de ésteres de glicerina o ésteres de sorbitol.
- 9.- Espuma de poliuretano, obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 10.- Espuma de poliuretano según la reivindicación 9, caracterizada por que se trata de una espuma blanda de poliuretano, espuma blanda caliente, espuma dura, espuma de éster, espuma blanda viscoelástica o espuma de resistencia elevada (espuma HR).
- 25 11.- Espuma de poliuretano según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que se trata de una espuma en bloque de HR, espuma en bloque blanda o espuma de moldeo de HR.
- 30 12.- Empleo de ceras con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C, determinable según la norma ISO 2207, como aditivo en la producción de espumas de poliuretano para el aumento de la estructura de espuma, siendo > 50 % en peso de cera a emplear una cera microcristalina, y seleccionándose la cantidad de cera de modo que por 100 partes en peso de polioliol, que comprende todos los componentes de polioliol empleados, se emplean 0,0001 a 5 partes en peso de cera, y actuando la cera en forma dispersada, actuando disolventes orgánicos como agentes dispersantes.
- 35 13.- Composición para la producción de espuma de poliuretano, que comprende al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioliol, estando contenido como aditivo cera con un punto de solidificación en el intervalo de 40°C a 80°C, determinable según la norma ISO 2207, siendo > 50 % en peso de la cera a emplear una cera microcristalina, y seleccionándose la cantidad de cera de modo que por 100 partes en peso de polioliol, que comprende todos los componentes de polioliol empleados, se emplean 0,0001 a 5 partes en peso, y empleándose la cera en forma dispersada, actuando disolventes orgánicos como agentes dispersantes.
- 40