

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 932**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2012 E 12173539 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2551287**

54 Título: **Composición aditiva, que puede utilizarse para controlar las propiedades de espuma en la producción de espumas blandas de poliuretano, que contienen polioles a base de materias primas renovables**

30 Prioridad:
26.07.2011 DE 102011079791

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2020

73 Titular/es:
**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**TERHEIDEN, ANNEGRET;
HUBEL, ROLAND y
FERENZ, MICHAEL**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 751 932 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

Composición aditiva, que puede utilizarse para controlar las propiedades de espuma en la producción de espumas blandas de poliuretano, que contienen polioles a base de materias primas renovables

5 La presente invención se refiere a una composición aditiva, adecuada como aditivo para controlar las propiedades de espuma de espumas de poliuretano, que está caracterizada porque contiene al menos un tensioactivo iónico A, seleccionado de aquellos de fórmula A^-M^+ , siendo A^- = anión, seleccionado del grupo que comprende alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinos y polieterfosfatos, y M^+ = catión, y/o al menos un tensioactivo iónico B, seleccionado de un compuesto de amonio cuaternizado, y al menos un compuesto de amina terciaria C, que presenta una masa molar de al menos 150 g/mol, y un oxazasilinano D, a un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano usando esta composición aditiva así como espumas de poliuretano producidas correspondientemente y a su uso.

15 Los poliuretanos de diferente tipo se producen mediante la polimerización de diisocianatos, tales como, por ejemplo, 4,4'-metilbis(isocianato de fenilo), abreviado MDI, o diisocianato de 2,4-tolueno, abreviado TDI, con polieterpolioles o poliesterpolioles. Los polieterpolioles pueden fabricarse, por ejemplo, mediante la alcoxilación de iniciadores polihidroxifuncionales. Iniciadores habituales son, por ejemplo, glicoles, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol o sacarosa. En la producción de espumas de poliuretano se utilizan agentes expansores adicionales, tales como, por ejemplo, pentano, cloruro de metileno, acetona o dióxido de carbono. Habitualmente se utilizan para la estabilización de la espuma de poliuretano sustancias tensioactivas, en particular tensioactivos. Además de unos pocos tensioactivos puramente orgánicos, debido a su mayor potencial de estabilización de la superficie límite se usan en la mayoría de los casos tensioactivos de silicona.

25 Se conocen un gran número de diferentes espumas de poliuretano, tales como, por ejemplo, espuma blanda en caliente, espuma fría, espuma de éster, espuma dura de PUR y espuma dura de PIR. Los estabilizadores utilizados a este respecto están desarrollados a la medida del respectivo uso final y muestran habitualmente un rendimiento claramente variado, en el caso de que se utilicen en la producción de otros tipos de espuma.

30 En el estado de la técnica se producen los polímeros mixtos de bloque de polisiloxano-polioxilalquileo usados para la estabilización de espuma de poliuretano con frecuencia mediante la hidrosililación catalizada por metales nobles de polioxilalquileos insaturados con siloxanos SiH-funcionales, los denominados hidrogenosiloxanos, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 520 870. La hidrosililación puede realizarse por lotes o de manera continua, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 198 59 759 C1.

35 Un gran número de documentos adicionales, tales como, por ejemplo, el documento EP 0 493 836 A1, US 5.565.194 o EP 1 350 804, dan a conocer en cada caso polímeros mixtos de bloque de polisiloxano-polioxilalquileo de composición especial para cumplir perfiles de requisitos específicos para estabilizadores de espuma en diversas formulaciones de espuma de poliuretano.

40 Con vistas a la disponibilidad limitada a largo plazo de los recursos fósiles, concretamente petróleo, carbón y gas, y ante el trasfondo de los precios crecientes del crudo ha habido en los últimos años un interés creciente por utilizar polioles a base de materias primas renovables para la producción de espumas de poliuretano (documentos WO 2005/033167 A2 ;US 2006/0293400 A1). Entretanto están disponibles en el mercado una serie de estos polioles de diferentes fabricantes (documentos WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). En función de la materia prima de base (por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma o aceite de ricino) y el procesamiento que sigue a la misma se obtienen polioles con un perfil de propiedades diferente. A este respecto, pueden diferenciarse esencialmente dos grupos:

50 a) polioles a base de materias primas renovables, que se modifican hasta que pueden utilizarse al 100% para la producción de plásticos celulares de poliuretano (WO2004/020497, US2006/0229375),

b) polioles a base de materias primas renovables, que condicionados por su procesamiento y sus propiedades solo pueden sustituir en un cierto porcentaje el polioli de base petroquímica (documentos WO2009/058367, US6433121).

55 En particular el uso de polioles vegetales del grupo B tiene efectos claros sobre la producción de espumas de bloque blandas de poliuretano, tanto sobre la gestión del proceso como sobre las propiedades fisicoquímicas de la espuma resultante. Así, por ejemplo, el uso de polioles vegetales producidos a partir de aceite de soja o aceite de palma con una cantidad utilizada creciente en condiciones de proceso por lo demás iguales conduce a una prolongación del tiempo de subida, a una variación de la dureza y la permeabilidad al aire así como a una disminución del alargamiento a la rotura, de la resistencia a la tracción y de la elasticidad de la espuma. Algunas variaciones como, por ejemplo, el tiempo de subida y la permeabilidad al aire pueden contrarrestarse mediante una adaptación correspondiente de la formulación, es decir, por ejemplo, de la combinación de catalizadores. Sin embargo, otras propiedades físicas, tales como, por ejemplo, la dureza, el alargamiento a la rotura, la resistencia a la tracción y la elasticidad se mantienen variadas de manera desventajosa.

En los documentos de patente US2010/0286295A1 y DE 102010039004 se describen estructuras de estabilizador especiales, que posibilitan una mejora de las propiedades físicas de las espumas de bloque blandas de poliuretano a partir de polioles vegetales. Sin embargo, estos estabilizadores novedosos se desarrollaron especialmente para la producción de espumas de bloque blandas de poliuretano a partir de polioles vegetales. Un uso de estos estabilizadores en tipos de espuma convencionales, que no contienen ningún poliol vegetal, no es recomendable. Esto tendría como consecuencia, por ejemplo, un hundimiento demasiado intenso de la espuma y una distribución de densidad no óptima dentro del bloque de espuma. Sin embargo, por parte del cliente se prefiere utilizar estabilizadores, que puedan usarse tanto para espumas de bloque blandas de poliuretano a partir de polioles vegetales como para espumas convencionales.

El documento GB 1.090.589 A da a conocer un procedimiento para la producción de espumas de PUR, describiéndose composiciones, que comprenden un tensioactivo aniónico y un compuesto de amina terciaria.

El documento US 2.993.869 da a conocer un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano altamente elásticas y resistentes a la humedad a base de poliéteres y/o poliésteres con grupos hidroxilo terminales y diisocianatos orgánicos, describiéndose composiciones, que comprenden un tensioactivo aniónico y un compuesto de amina terciaria.

El documento DE 10 2006 038661 A1 describe disoluciones de estabilizador de espuma blanda en caliente de poliuretano, utilizándose tensioactivos catiónicos o tensioactivos aniónicos.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar aditivos, que posibiliten una mejora de las propiedades físicas de espumas de bloque blandas de poliuretano a base de polioles vegetales y al mismo tiempo permitan el uso de estabilizadores convencionales.

Sorprendentemente se ha encontrado que este objetivo puede alcanzarse mediante una composición aditiva, adecuada como aditivo para controlar las propiedades de espuma de espumas de poliuretano, que contiene al menos un tensioactivo iónico A, seleccionado de aquellos de fórmula A^-M^+ , siendo A^- = anión, seleccionado del grupo que comprende alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinos y polieterfosfatos, y M^+ = catión, y/o al menos un tensioactivo iónico B, preferiblemente seleccionado de un compuesto de amonio cuaternizado, y al menos un compuesto de amina terciaria C, que presenta una masa molar de al menos 150 g/mol, y al menos un oxazasilinano D.

Por tanto, el objeto del presente objetivo son composiciones aditivas como se reivindican en las reivindicaciones y se describen a continuación. Igualmente es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano, en el que se usa la composición aditiva según la invención. Además son objetos de la presente invención espumas de poliuretano, producidas mediante el procedimiento según la invención así como los productos producidos partir de las mismas.

Mediante el uso de la composición aditiva según la invención pueden producirse plásticos celulares blandos de poliuretano usando polioles vegetales, que en comparación con los plásticos celulares blandos de poliuretano, que se produjeron sin aditivo, presentan propiedades físicas mejoradas.

Los aditivos según la invención tienen además la ventaja de que en la producción de espumas blandas en caliente de poliuretano usando polioles vegetales conducen a espumas blandas de poliuretano de células más finas.

Las composiciones aditivas según la invención tienen además la ventaja de que también pueden utilizarse en combinación con estabilizadores convencionales.

Las composiciones aditivas según la invención y su uso se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba estar limitada a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos pretenden comprender no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes, que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que puedan obtenerse mediante la extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces se pretende que todo su contenido forme parte del contenido de divulgación de la presente invención. En el caso de datos en tanto por ciento se trata, siempre que no se indique lo contrario, de datos en tanto por ciento en peso. Si a continuación se indican valores medios, entonces se trata, siempre que no se indique lo contrario, de una media en peso. Siempre que no se indique lo contrario, la masa molar de los compuestos utilizados se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y la determinación de la estructura de los compuestos utilizados mediante métodos de RMN, en particular mediante ^{13}C - y ^{29}Si -RMN. Si en la presente invención se usan fórmulas (moleculares) químicas, entonces los índices indicados pueden representar tanto números absolutos como valores medios. En el caso de compuestos poliméricos, los índices representan preferiblemente valores medios. Si a continuación se indican valores de medición, entonces estas mediciones, siempre que no se indique lo contrario, se han realizado en condiciones normales (25°C y 1013 mbar).

Las composiciones aditivas según la invención, preferiblemente adecuadas como aditivo para controlar las propiedades de espuma de espumas de poliuretano, se caracterizan porque contienen

a) al menos un tensioactivo iónico A, seleccionado de aquellos de fórmulas (I)

5 A^-M^+ (I)

siendo A^- = anión, seleccionado del grupo que comprende alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinos y polieterfosfatos, y M^+ = catión, que no es un catión amonio, preferiblemente un catión metálico, preferiblemente catión de metal alcalino y de manera especialmente preferible catión potasio o sodio,

10 y/o

y/o

15 b) al menos un tensioactivo iónico B, seleccionado de un compuesto de amonio cuaternizado,

y

20 c) al menos un compuesto de amina terciaria C, que no es un oxazasilinano y presenta una masa molar de al menos 150 g/mol, preferiblemente al menos 200 g/mol, y que preferiblemente en una concentración del 0,5% en masa en agua reduce la tensión superficial estática de esta disolución hasta menos de 40 N/m,

y

25 d) al menos un oxazasilinano D.

Se prefiere el tensioactivo B seleccionado de un compuesto de imidazolio, de un compuesto de piridinio o de un compuesto de fórmula (IIa) a (IIc)

30 $NR^{2x}R^{3(4-x)}X^-$ (IIa)

$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ (IIb)

35 $R^1R^2N^+=CR^3R^4X^-$ (IIc)

siendo x = de 0 a 4, preferiblemente de 1 a 3, preferiblemente 2 o 3, X^- = anión, R^2 = restos alquilo iguales o diferentes, preferiblemente iguales, con de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente dos átomos de carbono y preferiblemente un átomo de carbono,

40 R^3 = restos hidrocarbonados iguales o diferentes que dado el caso contienen dobles enlaces con de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 20 átomos de carbono, restos arilo, restos alquilarilo o restos hidrocarbonados alcoxilados, restos poliéter de fórmula (VI)

45 $-(CH_2)_y-O-(C_2H_4O)_o-(C_3H_6O)_p-OH$ (VI)

siendo o y p independientemente entre sí de 0 a 100, preferiblemente de 0 a 50, siendo la suma de $o + p$ en cada caso mayor de 0 y siendo y igual a de 2 a 4, preferiblemente 2.

50 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático que dado el caso contiene dobles enlaces con de 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con de 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces, interrumpido por uno o varios heteroátomos, en particular oxígeno, NH, NR' siendo R' igual a un resto alquilo C_1-C_{30} , en particular $-CH_3$, que dado el caso contiene dobles enlaces, con de 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado, que dado el caso contiene dobles enlaces, interrumpido por una o varias funcionalidades, seleccionadas del grupo $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, con de 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático o cicloalifático lineal o ramificado, que dado el caso contiene dobles enlaces, funcionalizado de manera terminal con OH, OR' , NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$ (siendo R' igual a un resto alquilo C_1-C_{30} que dado el caso contiene dobles enlaces), con de 1 a 30 átomos de carbono o un poliéter de estructura por bloques o estadística según $-(R^5-O)_n-R^6$,

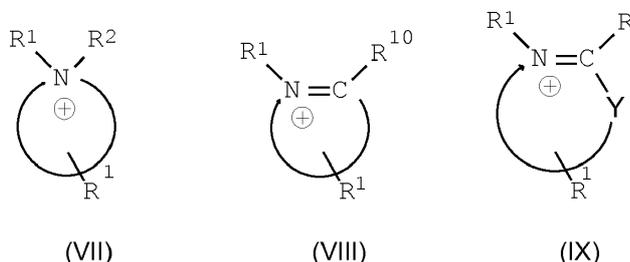
siendo

65 R^5 un resto hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,

n de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 60, y

R⁶ significa hidrógeno, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático que dado el caso contiene dobles enlaces con de 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con de 7 a 40 átomos de carbono o es un resto -C(O)-R⁷ siendo R⁷ igual a un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático que dado el caso contiene dobles enlaces con de 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con de 7 a 40 átomos de carbono.

Como cationes para el tensioactivo B se tienen en cuenta además iones, que se derivan de compuestos cíclicos saturados o insaturados así como de compuestos aromáticos con en cada caso al menos un átomo de nitrógeno de triple enlace en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 6 miembros, que dado el caso puede estar sustituido. Tales cationes pueden describirse de manera simplificada (es decir sin indicar la posición y el número exactos de los dobles enlaces en la molécula) mediante las siguientes fórmulas generales (VII), (VIII) y (IX), pudiendo contener los anillos heterocíclicos dado el caso también varios heteroátomos



en las que

R¹⁰ es igual o diferente un hidrógeno, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático que dado el caso contiene dobles enlaces con de 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 40 átomos de carbono o un resto alquilarilo con de 7 a 40 átomos de carbono,

R¹¹ y R¹² tienen el significado mencionado para R¹ y R²,

Y es un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno sustituido (Y = O, NR^{1a}),

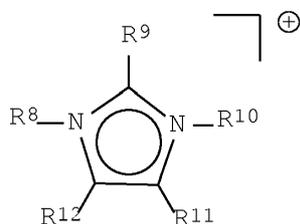
R^{1a} significa hidrógeno, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático que dado el caso contiene dobles enlaces con de 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con de 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces interrumpido por uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR¹ siendo R¹ igual a un resto alquilo C₁-C₃₀-Alkylrest, en particular -CH₃, que dado el caso contiene dobles enlaces) con de 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces interrumpido por una o varias funcionalidades, seleccionadas del grupo -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, con de 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático o cicloalifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces funcionalizado de manera terminal con OH, OR¹, NH₂, N(H)R¹, N(R¹)₂ (siendo R¹ igual a un resto alquilo C₁-C₃₀ que dado el caso contiene dobles enlaces) con de 1 a 30 átomos de carbono o un poliéter de estructura por bloques o estadística según -(R⁵¹-O)_n-R⁶.

Ejemplos de compuestos de nitrógeno cíclicos del tipo mencionado anteriormente son pirrolidina, dihidropirrol, pirrol, imidazolina, oxazolina, oxazol, isoxazol, indol, carbazol, piperidina, piridina, las picolinas y lutidinas isoméricas, quinolina e iso-quinolina. Los compuestos de nitrógeno cíclicos de fórmulas generales (VII), (VIII) y (IX) pueden no estar sustituidos (R¹⁰ = H), estar mono- o también polisustituidos con el resto R¹⁰, pudiendo en el caso de una sustitución múltiple con R¹⁰ ser diferentes los restos R¹⁰ individuales.

Como cationes se tienen en cuenta además iones, que se derivan de compuestos acíclicos saturados, cíclicos saturados o insaturados así como de compuestos aromáticos con en cada caso más de un átomo de nitrógeno de triple enlace en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 6 miembros. Estos compuestos pueden estar sustituidos tanto en los átomos de carbono como en los átomos de nitrógeno. Puede estar además hibridados mediante anillos de benceno y/o anillos de ciclohexano dado el caso sustituidos, configurando estructuras de múltiples núcleos. Ejemplos de tales compuestos con pirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, bencimidazol, N-metilimidazol, dihidropirazol, pirazolidina, piridazina, pirimidina, pirazina, piridazina, pirimidina, 2,3-, 2,5- y 2,6-

dimetilpirazina, cimolina, ftalazina, quinazolina, fenazina y piperazina. En particular han dado buen resultado como componente los cationes derivados de imidazolina y sus derivados de alquilo y de fenilo.

5 Como cationes se tienen en cuenta además iones, que contienen dos átomos de nitrógeno y se reproducen mediante la fórmula general (X)



(X)

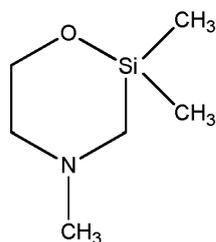
en la que

10 R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces con de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 8, en particular de 1 a 4 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático que dado el caso contiene dobles enlaces con de 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con de 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces interrumpido por uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR' siendo R' igual a un resto alquilo C_1-C_{30} que dado el caso contiene dobles enlaces), con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces interrumpido por una o varias funcionalidades, seleccionadas del grupo $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, con de 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado alifático o cicloalifático lineal o ramificado que dado el caso contiene dobles enlaces funcionalizado de manera terminal con OH, OR' , NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$ siendo R' igual a un resto alquilo C_1-C_{30} que dado el caso contiene dobles enlaces, con de 1 a 30 átomos de carbono o un poliéter con estructura de bloques o estadística construido a partir de $-(R^{5'}-O)_n-R^{6'}$, siendo $R^{5'}$, n y $R^{6'}$ tal como se definieron anteriormente.

25 Los aniones X^- en el tensioactivo B se seleccionan preferiblemente del grupo de los halogenuros, nitratos, sulfatos, hidrogenosulfatos, alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinos, polieterfosfatos y fosfatos.

30 Como aniones X^- , los tensioactivos B presentes según la invención presentan preferiblemente un anión cloruro, fosfato o metilsulfato, preferiblemente un anión metilsulfato.

35 La composición según la invención presenta al menos un oxazasilinano. Como oxazasilinano, la composición según la invención contiene preferiblemente 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano (fórmula (III))



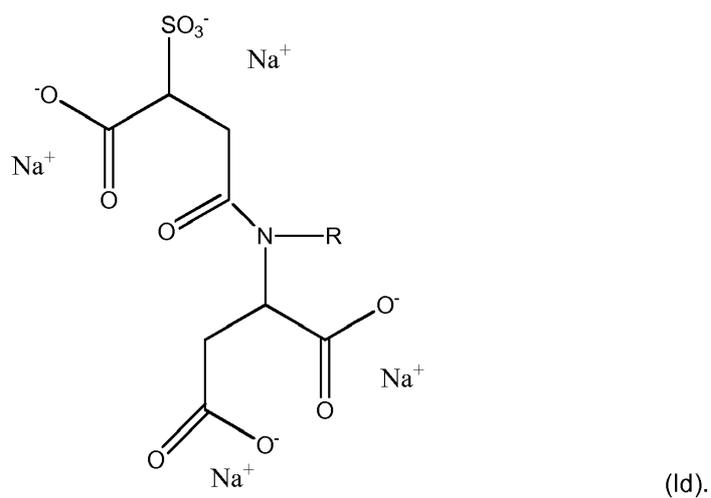
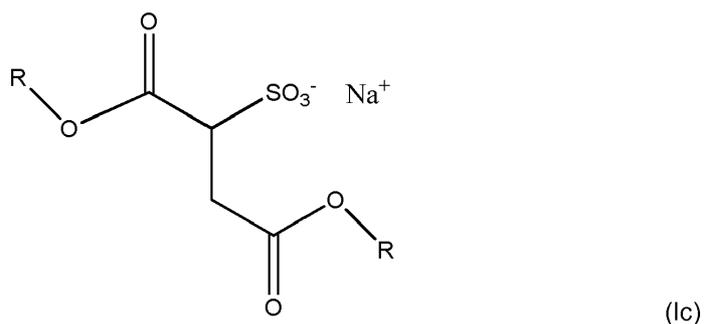
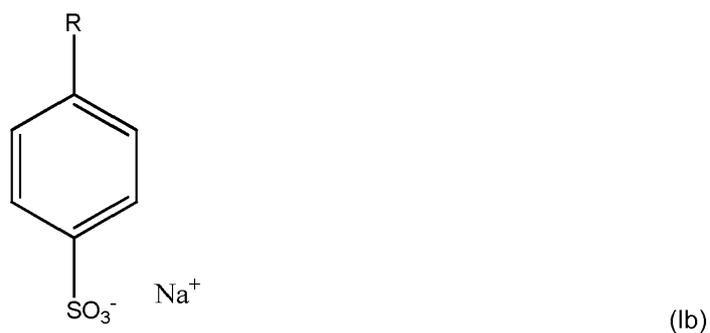
(III).

Preferiblemente se escoge el tensioactivo A de aquellos de fórmula (Ia)

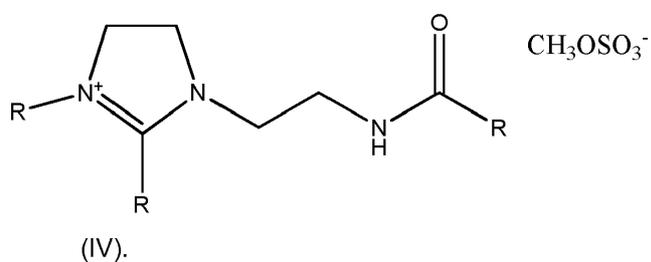
40 $R^1-SO_3^- M^+$ (Ia)

siendo R^1 = resto orgánico, en particular resto hidrocarbonado o resto -O-hidrocarbonado, preferiblemente R^1 = restos hidrocarbonados saturados o insaturados con de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 20 átomos de carbono, restos arilo o restos alquilarilo, y M^+ = catión, preferiblemente catión de metal alcalino, preferiblemente catión sodio.

45 Tensioactivos iónicos A preferidos son, por ejemplo, aquellos de fórmulas (Ib) a (Id)

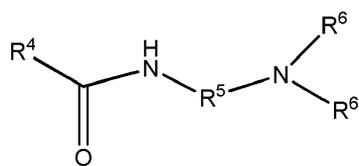


Tensioactivos iónicos B preferidos son en particular compuestos de imidazolio, de manera especialmente preferible aquellos de fórmula (IV)



Los restos R en las fórmulas (Ib) a (Id) y (IV) pueden ser restos hidrocarbonados iguales o diferentes, saturados o insaturados, dado el caso alcoxlados, con de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono.

15 Las aminas C presentes según la invención son preferiblemente no iónicas, es decir no presentan una carga eléctrica. Aminas C preferidas son, por ejemplo, aquellas de fórmula (V)



(V)

siendo

5 R⁴= restos hidrocarbonados saturados o insaturados con de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 20 átomos de carbono,

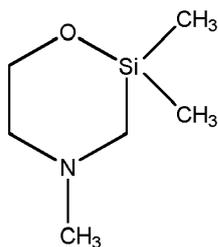
R⁵ = resto alquilo divalente con 2 o 3 átomos de carbono,

10 R⁶ = restos alquilo iguales o diferentes, preferiblemente iguales, con de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente restos metilo.

Como amina C se prefiere especialmente una dimetilaminopropilamida de ácido de coco.

15 En la composición según la invención, la relación en masa de la suma de todos los tensioactivos A y B con respecto a la suma de todas las aminas C asciende preferiblemente a desde 20 con respecto a 1 hasta 1:10, preferiblemente de 10:1 a 1:10 y de manera especialmente preferible desde 5:1 hasta 1 con respecto a 5.

20 Si la composición según la invención contiene uno o varios oxazasilinanos D, entonces la relación en masa de la suma de todas las aminas C con respecto a la suma de todos los oxazasilinanos D asciende preferiblemente a desde 500 con respecto a 1 hasta 1:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 5:1 y de manera especialmente preferible desde 50:1 hasta 10 con respecto a 1. Como oxazasilinano, la composición contiene preferiblemente 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano de fórmula (III)



(III).

25 La composición aditiva según la invención puede encontrarse o usarse como tal o en combinación con otras sustancias utilizadas para la producción de espumas de poliuretano.

30 Por consiguiente, además de los componentes A a D, la composición según la invención puede contener una o varias sustancias adicionales, que pueden usarse en la producción de espumas de poliuretano, seleccionadas de agentes de nucleación, estabilizadores, agentes de apertura de células, agentes reticulantes, emulsionantes, retardadores de llama, antioxidantes, agentes antiestáticos, biocidas, pastas de color, cargas sólidas, catalizadores de amina, catalizadores metálicos y sustancias tampón. Puede ser ventajoso que la composición según la invención contenga uno o varios disolventes, seleccionados preferiblemente de glicoles, alcoxilatos o aceites de origen

35 sintético y/o natural.

Las composiciones según la invención pueden utilizarse en todos los procedimientos convencionales para la producción de espumas de poliuretano, tal como, por ejemplo, de espuma blanda, espuma blanda en caliente, espuma dura, espuma fría, espuma de éster de poliuretano, espuma blanda viscoelástica o también espuma de alta resiliencia (espuma HR), en particular para la producción de espumas blandas de poliuretano.

40

Por consiguiente, el procedimiento según la invención para la producción de espumas de poliuretano mediante la reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato se caracteriza porque como aditivo se utiliza una composición aditiva según la invención. En el procedimiento según la invención se utilizan como componente de polioliol preferiblemente parcial o completamente aquellos que se basan en materias primas naturales (renovables). Preferiblemente se utilizan en el procedimiento según la invención como componentes de polioliol mezclas de polioles, que presentan al menos el 10% en peso, preferiblemente el 25% en peso de polioles, que se basan en materias primas naturales (renovables), con respecto a la suma de los polioles presentes.

45

50 La cantidad de composición aditiva se selecciona preferiblemente de tal manera que la relación en masa de todos los componentes de polioliol utilizados con respecto a la suma de todas las aminas utilizadas C ascienda a desde 2000

con respecto a 1 hasta 10 con respecto 1, preferiblemente desde 1000 con respecto a 1 hasta 20 con respecto 1 y de manera especialmente preferible desde 250 con respecto a 1 hasta 50 con respecto a 1.

5 Preferiblemente, la espuma de PU se genera porque se espuma una mezcla que contiene al menos un catalizador de uretano y/o de isocianurato, al menos un agente expansor, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioli en presencia de la composición aditiva según la invención.

10 Además de dichos componentes, la mezcla puede presentar componentes adicionales, tales como, por ejemplo, opcionalmente agentes expansores (adicionales), opcionalmente prepolímeros, opcionalmente retardadores de la llama y opcionalmente aditivos adicionales (que son diferentes de los mencionados en la composición aditiva según la invención), tales como, por ejemplo, cargas, emulsionantes, emulsionantes, que se basa en la reacción de compuestos hidroxifuncionales con isocianato, estabilizadores, tales como, por ejemplo, estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en particular orgánicos que contienen Si y que no contienen Si, y tensioactivos, agentes reductores de la viscosidad, colorantes, antioxidantes, estabilizadores UV o agentes antiestáticos. Ni que
15 decir tiene que el experto en la técnica selecciona de manera correspondiente para la producción de los diferentes tipos de plástico celular blando de poliuretano, es decir plásticos celulares blandos de poliuretano en caliente, en frío o de éster, las sustancias en cada caso necesarias para los mismos, tales como, por ejemplo, isocianato, polioli, prepolímero, estabilizadores, etc., para obtener el tipo de plástico celular blando de poliuretano en cada caso deseado.

20 A continuación se indican una serie de derechos de protección, que describen componentes y procedimientos adecuados para la producción de los diferentes tipos de plástico celular blando de poliuretano, es decir plásticos celulares blandos de poliuretano en caliente, en frío 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.

Indicaciones adicionales con respecto a las sustancias de partida, catalizadores así como adyuvantes y aditivos que pueden usarse se encuentran, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

30 Los compuestos, componentes y aditivos a continuación se mencionan únicamente a modo de ejemplo y pueden sustituirse por otras sustancias conocidas por el experto en la técnica.

35 Tensioactivos adicionales, que pueden utilizarse en la producción de plásticos celulares blandos de poliuretano, pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que comprende tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos anfotéricos.

40 Como tensioactivos pueden usarse según la invención también emulsionantes poliméricos, tales como poliacrilatos de poliaquilpolioxialquilo, polivinilpirrolidonas o poli(acetatos de vinilo). Igualmente, como tensioactivos/emulsionantes pueden utilizarse prepolímeros, que se obtienen mediante la reacción de cantidades reducidas de isocianatos con polioles (los denominados oligouretanos), y que se encuentran preferiblemente disueltos en polioles.

45 Como biocidas pueden usarse productos habituales en el comercio, tales como clorofeno, benzisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-s-triazina), cloro-metil-isotiazolinona, metil-isotiazolinona o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano, que se conocen con los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.

50 A menudo se mezclan todos los componentes excepto los polioles y los isocianatos antes de la espumación para dar una disolución activadora. Esta contiene entonces entre otros la composición aditiva que puede usarse según la invención, estabilizadores, catalizadores o una combinación de catalizadores, el agente expansor, por ejemplo, agua, así como eventualmente aditivos adicionales, tales como retardadores de la llama, colorante, biocidas, etc., según la formulación del plástico celular blando de poliuretano. Una disolución activadora de este tipo también puede ser una composición según la invención.

55 En los agentes expansores se diferencia entre agentes expansores químicos y físicos. A los agentes expansores químicos pertenece, por ejemplo, el agua, cuya reacción con los grupos isocianato conduce a la formación de CO₂. La densidad aparente del plástico celular puede controlarse mediante la cantidad de agua añadida, encontrándose las cantidades utilizadas de agua preferidas entre 0,5 y 7,5 partes, con respecto a 100,0 partes de polioli. Además, alternativa y/o también adicionalmente pueden utilizarse agentes expansores físicos, tales como dióxido de carbono, acetona, hidrocarburos, tales como n-, iso- o ciclopentano, ciclohexano, hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, tetrafluoroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano, pentafluorobutano, hexafluorobutano y/o dicloromonofluoroetano. A este respecto, la cantidad del agente expansor físico se encuentra preferiblemente en el intervalo de entre 1 y 20 partes en peso, en particular entre 1 y 15 partes en peso, la cantidad de agua preferiblemente en el intervalo de entre 0,5 y 10 partes en peso, en particular entre 1 y 5 partes en peso. De los
60 agentes expansores físicos se prefiere el dióxido de carbono, que se usa preferiblemente en combinación con agua como agente expansor químico.

La disolución activadora puede contener adicionalmente todos los aditivos habituales conocidos en el estado de la técnica para disoluciones activadoras. Los aditivos pueden seleccionarse del grupo que comprende retardadores de llama, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, agentes de apertura de células, agentes reticulantes y similares.

Para la producción de un plástico celular blando de poliuretano se hace reaccionar preferiblemente una mezcla de polioliol, isocianato di- o polifuncional, composición aditiva según la invención, catalizador de amina, compuesto orgánico de potasio, cinc y/o estaño, u otros catalizadores que contienen metal, estabilizador, agente expansor, preferiblemente agua para la formación de CO₂ y, en caso necesario, la adición de agentes expansores físicos, dado el caso con la adición de retardadores de llama, estabilizadores UV, pastas de color, biocidas, cargas, agentes reticulantes u otros adyuvantes de procesamiento habituales. La mezcla puede ser igualmente composiciones según la invención.

Como isocianatos pueden usarse compuestos de isocianato orgánicos, que contienen al menos dos grupos isocianato. En general se tienen en cuenta los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente aromáticos en sí conocidos. De manera especialmente preferible se utilizan isocianatos en un intervalo de desde el 60 hasta el 140% en moles en relación con la suma de los componentes que consumen isocianato.

En detalle se mencionan a modo de ejemplo: diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferiblemente 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianatos cicloalifáticos, tales 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-hexahidrotoluileno así como las mezclas de isómeros correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diclohexilmetano así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferiblemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y las mezclas de isómeros correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las mezclas de isómeros correspondientes, 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 bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de toluileno. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden utilizarse individualmente o en forma de sus mezclas.

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

Han dado un resultado especialmente bueno como poliisocianatos orgánicos y por tanto se emplean preferiblemente:

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

Pueden usarse tanto TDI (mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno) como MDI (diisocianato de 4,4'-difenilmetano). El denominado "MDI bruto" o "MDI polimérico" contiene además del isómero 4,4' también los isómeros 2,4' y 2,2' así como productos de núcleos superiores. Como "MDI puro" se denominan los productos de dos núcleos de principalmente mezclas de isómeros 2,4' y 4,4' o sus prepolímeros. Isocianatos adecuados adicionales se exponen en los documentos de patente DE 444898 y EP 1095968, a los que se hace referencia por la presente en su totalidad.

Se denomina agentes reticulantes a compuestos de bajo peso molecular, polifuncionales, reactivos frente a isocianatos. Son adecuadas sustancias terminadas en hidroxilo o amina, tales como glicerina, trietanolamina (TEOA), dietanolamina (DEOA) y trimetilolpropano. La concentración utilizada se encuentra habitualmente entre 0,1 y 5 partes, con respecto a 100,0 partes de polioliol según la formulación, pero también puede diferir de esto. En el caso de usar MDI bruto en la espumación en molde, este adopta igualmente una función reticulante. Por tanto, el contenido de agentes reticulantes de bajo peso molecular puede reducirse correspondientemente en el caso de una cantidad creciente de MDI bruto.

Las composiciones según la invención pueden usarse tanto en la espumación en bloque como en la espumación en molde. Pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el experto en la técnica para la producción de plásticos celulares blandos de poliuretano. Así, por ejemplo, el proceso de espumación puede tener lugar tanto en dirección horizontal como vertical en instalaciones discontinuas o continuas. Igualmente pueden utilizarse las formulaciones de estabilizador según la invención para la tecnología de CO₂. Es posible el uso de máquinas de baja presión y de alta presión, pudiendo dosificarse las formulaciones según la invención tanto directamente en la cámara

de mezclado como añadirse ya antes de la cámara de mezclado a uno de los componentes que llegará después a la cámara de mezclado. La adición también puede tener lugar en el tanque de materias primas.

5 Como componentes de poliol a base de materias primas renovables (NOP) pueden utilizarse, por ejemplo, los descritos en los documentos 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. NOP preferidas son aquellas que pueden obtenerse a base de, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de palma o aceite de girasol. Con excepción del aceite de ricino, los aceites vegetales mencionados anteriormente no contienen ningún grupo hidroxilo. La introducción del grupo hidroxilo necesario para la formación de poliuretano
10 puede tener lugar según diferentes procedimientos, de los que en este caso se mencionan algunos a modo de ejemplo: ozonólisis con hidrogenación posterior [Petrovic ZS, Zhang W, Javni I, Biomacromoleculas 2005; 6: 713-9]; epoxidación con apertura de anillo posterior (documentos WO 2009/058367; US6433121); hidroformulación con hidrogenación posterior (documento WO2004096744); oxidación al aire con apertura de anillo o hidroformulación posterior (documento US 2006/0229375); transformación microbiológica en polioles OH-funcionales [Hou CT, Adv. Appl. Microbiol. 1995; 41: 1-23]. Los biopolioles OH-funcionalizados pueden utilizarse o bien directamente o bien después de una alcoxilación para la producción de espumas de poliuretano. La alcoxilación de los biopolioles OH-funcionalizados puede tener lugar según el procedimiento de la alcoxilación alcalina o usando catalizadores DMC.

Además o en lugar de, preferiblemente además de componentes de poliol a base de materias primas renovables,
20 pueden estar contenidos en la mezcla como componentes de poliol adicionales todos los compuestos de poliol conocidos.

A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de polieter- o poliesterpolioles, que portan normalmente de 2 a 6 grupos OH por molécula y que además de carbono, hidrógeno y oxígeno también pueden contener heteroátomos
25 tales como nitrógeno, fósforo o halógenos; preferiblemente se utilizan polieterpolioles. Tales polioles pueden producirse según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante la polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos unidos, o mediante la polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro, o mediante catálisis de cianuro metálico doble. Los óxidos de alquileo adecuados contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Ejemplos son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno; preferiblemente se utilizan óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alternante entre sí o como mezclas. Como molécula iniciadora se tienen en cuenta agua o alcoholes di- y trivalentes, tales como etilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, etc. También pueden utilizarse como iniciador polioles polifuncionales tal como, por ejemplo, azúcares. Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropileno-polioxi-etileno-polioles, presentan una funcionalidad de 2 a 8 y pesos moleculares promedio en número en el intervalo de desde 500 hasta 8000, preferiblemente de 800 a 4500. El experto en la técnica conoce polioles adicionales y pueden obtenerse, por ejemplo, del documento EP-A-0 380 993 o US-A-3 346557, a los que se hace referencia en su
30 totalidad.

Preferiblemente, para la producción de plásticos celulares blandos de molde y altamente elásticos se utilizan polieteralcoholes di- y/o trifuncionales, que presentan preferiblemente más del 50% en moles, con respecto a la suma de los grupos hidroxilo, de grupos hidroxilo primarios, en particular aquellos con un bloque de óxido de etileno
45 en el extremo de la cadena o aquellos que se basan solo en óxido de etileno.

Preferiblemente, para la producción de plásticos celulares blandos de bloque se utilizan polieteralcoholes di- y/o trifuncionales, que presentan grupos hidroxilo secundarios, preferiblemente más del 80% en moles, en particular aquellos con un bloque de óxido de propileno o bloque de óxido de propileno y de etileno estadístico en el extremo
50 de cadena o aquello que solo se basan en bloques de óxido de propileno.

Una clase adicional de polioles son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante la reacción de poliol con isocianato en una relación molar de desde 100 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1, preferiblemente de 50 con respecto a 1 a 10 con respecto a 1. Tales prepolímeros se utilizan preferiblemente disueltos en poliol, correspondiendo el poliol preferiblemente al poliol utilizador para la producción de los prepolímeros.
55

Una clase aún adicional de polioles la representan los denominados polioles de carga (polioles poliméricos). Estos se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido en sólidos del 40% en peso o más en una distribución dispersa. Se usan entre otros:

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

65 Polioles PHD: Son polioles altamente reactivos, que contienen poliurea igualmente en forma dispersada.

Poliolos PIPA: Son poliolos altamente reactivos, que contiene un poliuretano, por ejemplo, formado mediante la reacción *in situ* de un isocianato con una alcanolamina en un polioliol convencional, en forma dispersada.

5 El porcentaje de sólidos, que según la aplicación se encuentra preferiblemente entre el 5 y el 40% en peso, con respecto al polioliol, es responsable de una apertura de células mejorada, de modo que el polioliol puede espumarse de manera controlada en particular con TDI y no se produce ninguna contracción de las espumas. Con ello, el sólido actúa como adyuvante de proceso esencial. Una función adicional consiste en controlar a través del porcentaje de sólidos la dureza, puesto que porcentajes de sólidos mayores provocan una mayor dureza de la espuma.

10 Las formulaciones con poliolos que contienen sólidos presentan claramente menos estabilidad propia y por tanto, además de la estabilización química mediante la reacción de reticulación, más bien requieren también adicionalmente una estabilización física.

15 Según el contenido en sólidos de los poliolos, estos se utilizan solos o en mezcla con los poliolos sin carga mencionados anteriormente.

20 Como agentes expansores pueden utilizarse los agentes expansores conocidos. Preferiblemente, durante la producción de la espuma de poliuretano se utilizan agua, cloruro de metileno, pentano, alcanos, alcanos halogenados, acetona y/o dióxido de carbono como agentes expansores.

El agua puede añadirse directamente a la mezcla o si no, como componente secundario de uno de los eductos, tal como, por ejemplo, el componente de polioliol, añadirse con el mismo a la mezcla.

25 Además de los agentes expansores físicos y dado el caso agua, también pueden utilizarse otros agentes expansores químicos, que reaccionan con isocianatos con desprendimiento de gas, tal como, por ejemplo, ácido fórmico.

30 Como catalizadores pueden estar presentes en la mezcla aquellos que catalizan la reacción de gelificación (isocianato-polioliol), la reacción de expansión (isocianato-agua) o la di- o trimerización del isocianato. Ejemplos típicos con las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N,N-dimetilhexadecilamina, oxazasilano, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, N,N-dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil) éter, compuestos o sales de cinc, compuestos o sales de estaño, preferiblemente ricinolato de estaño, y sales de potasio tales como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio. Preferiblemente se utilizan como catalizadores aquellos que presentan ricinolato de estaño y/o N,N-dimetilhexadecilamina.

40 Las cantidades utilizadas adecuadas dependen del tipo de catalizador y se encuentran habitualmente en el intervalo de desde 0,02 hasta 5 pphp (= partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polioliol).

Por medio del procedimiento según la invención pueden obtenerse una espuma de poliuretano, en particular un plástico celular de poliuretano, que se caracteriza en particular porque el componente de polioliol usados para la producción se basa al menos parcialmente en materias primas naturales (renovables).

45 Con la espuma de poliuretano según la invención son accesibles artículos, que contienen esta espuma de poliuretano o están compuestos por la misma. Tales artículos pueden ser, por ejemplo, acolchados de muebles, aislamientos de frigorífico, espumas de pulverización, elementos compuestos de metal para el aislamiento (de construcción), colchones o asientos de automóviles.

50 El objeto de la presente invención se explicará a continuación más detalladamente mediante ejemplos, sin que el objeto de la invención deba estar limitado a estas formas de realización a modo de ejemplo.

Producción de las espumas de poliuretano

55 Para la producción de las espumas de poliuretano se utilizaron 400 g de polioliol; los otros componentes de formulación se calcularon de manera correspondiente. A este respecto, por ejemplo, 1,0 parte de un componente significaba 1 g de esta sustancia por cada 100 g de polioliol.

60 Para la espumación se mezclaron bien el polioliol, agua, catalizador (amina(s) y/o el compuesto de estaño), estabilizador y composición aditiva según la invención con agitación. Tras la adición del isocianato se agitó con un agitador 7 s a 3000 rpm y se vertió la mezcla en una caja de madera revestida con papel (superficie de base 27 cm x 27 cm). Se generó un plástico celular, que se sometió a las pruebas técnicas de uso descritas a continuación.

65 Según la formulación 2 en la tabla 2 basándose en 4,0 partes de agua se produjeron espumas de bloque blandas de poliuretano usando un polioliol vegetal a base de aceite de soja, un estabilizador convencional y diferentes aditivos. Las espumas resultantes se compararon entre sí en cuanto a su característica en la operación de espumación y sus

propiedades físicas. Como espumas de referencia sirvieron por un lado una espuma blanda de poliuretano que se produjo a partir del 100% de polioli convencional (de origen petroquímico) (tabla 1, formulación 1) y una espuma blanda de poliuretano correspondiente a la tabla 2 sin adición de un aditivo especial.

- 5 Se produjeron espumas de referencia, que no presentaban nada de polioli a base de materias primas vegetales, según la formulación indicada en la tabla 1.

Tabla 1: Formulación 1 para la espuma de referencia a partir de polioli meramente a base de aceite mineral (datos en partes en peso)

100 partes	polioli, Voranol® CP 3322 (Dow Chemical)*1
4,0 partes	agua
0,8 partes	TEGOSTAB® B 8228 (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,15 partes	TEGOAMIN® 33 (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,18 partes	KOSMOS® 29 (Evonik Goldschmidt GmbH)
49,7 partes	isocianato (diisocianato de toluileno T80)
índice <108>	(80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) (Bayer Material Science AG)
*1 = Voranol® CP 3322, que puede obtenerse de la empresa Dow Chemical, a este respecto se trata de un polietertriol con el índice OH de 47.	

10

Las espumas, que presenta un polioli a base de materias primas renovables, se produjeron según las formulaciones indicadas en la tabla 2.

- 15 Tabla 2: Formulación 2 con polioli vegetal (datos en partes en peso)

70 partes	polioli, Voranol® CP 3322 (Dow Chemical)*1
30 partes	polioli vegetal a base de aceite de soja*2
4,0 partes	agua total
0,8 partes	estabilizador TEGOSTAB® B 8228 (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,15 partes	TEGOAMIN®33 (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,18 partes	KOSMOS®29 (Evonik Goldschmidt GmbH)
variable	aditivo según la invención
Índice <108>	isocianato (diisocianato de toluileno T80) (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) (Bayer Material Science AG)
*1 = Voranol® CP 3322, que puede obtenerse de la empresa Dow Chemical, a este respecto se trata de un polietertriol con el índice OH de 47 mg KOH/g.	
*2 = BIOH® X-0500 de la empresa Cargill.	

Tensioactivos iónicos usados:

- 20 Tensioactivo A1: Marlon AM 80, (ácido bencenosulfónico, derivados de alquilo C10-13, sales de sodio, que puede obtenerse de Sasol)

Tensioactivo A2: Rewopol B 2003 (Evonik Goldschmidt Rewo GmbH, N-(3-carboxilato-1-oxo-3-sulfonatopropil)-N-octadecil-DL-aspartato de tetrasodio de >=34 a <=36%; metanol <3%).

- 25 Tensioactivo A3: Rewopol SB DO 75 (Evonik Goldschmidt Rewo GmbH, diisooctilsulfosuccinato de sodio 75%; etanol 9,5%)

Tensioactivo A4: Sulfonato de petróleo (Additiv Chemie Luers GmbH & Co Kg.)

- 30 Tensioactivo B: Rewoquat W 3690 (Evonik Goldschmidt GmbH, compuestos de imidazolio, 2-(alquilo C17 y C17 insaturado)-1-[2-(amido C18 y C18 insaturado)etil]-4,5-dihidro-1-metilo, sulfatos de metilo >=75 a <=77%; 2-propanol, >=23 a <=25%)

Amina terciaria usada:

35

Amina C: Amidoamina de ácido graso de coco, tensión superficial estática del 0,5% en agua: 27,7 mN/m, (Evonik Goldschmidt GmbH, Tego Amid D5040)

Oxazasilinano usado:

5 2,2,4-Trimetil-1,4,2-oxazasilinanos (Apollo Scientific Ltd.)

Pruebas de técnica de aplicación

10 Las espumas producidas se evaluaron mediante las siguientes propiedades físicas:

a) Hundimiento del plástico celular tras el final de la fase de subida (=retracción).

15 La retracción, o la subida posterior, se obtiene de la diferencia de la altura de espuma tras el soplado directo y tras 3 min tras el soplado de la espuma. A este respecto, la altura de espuma se mide mediante una aguja sujeta a una cinta métrica al máximo en el centro de la cúpula de espuma. A este respecto, un valor negativo describe el hundimiento de la espuma tras el soplado, un valor positivo describe de manera correspondiente la subida posterior de la espuma.

20 b) Altura de espuma

La altura final de la espuma se determina porque la retracción o la subida posterior se resta de o se suma a la altura de espuma tras el soplado.

25 c) Densidad aparente (RG)

La determinación tiene lugar, tal como se describe en el documento ASTM D 3574 - 08 en la prueba A, mediante la medición de la densidad de núcleo.

30 d) La permeabilidad al aire de la espuma se determinó mediante una medición de la presión dinámica en el plástico celular. La presión dinámica medida se indicó en mm de columna de agua, caracterizando entonces los valores de presión dinámica menores la espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de desde 0 hasta 300 mm.

35 e) Resistencia a la compresión CLD 40% según la norma DIN EN ISO 3386-1.

f) Resiliencia (*ball rebound test*) según la norma ASTM D 1564-71.

40 g) Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura según la norma DIN EN ISO 1798.

h) Número de células por cm.

Los resultados de las pruebas de técnica de aplicación para las diferentes formulaciones y aditivos usados se reproducen en las tablas 3 a 5.

45 Tabla 3

Ensayo	1.1	1.2	1.3	1.4
	Formulación 1		Formulación 2	
	100 partes de polioli convencional		30 partes de polioli vegetal	
TEGOSTAB® B 8228	0,8	-	0,8	-
Estabilizadores NOP del ejemplo 1.1 del documento DE 102010039004	-	0,8	-	0,8
Tiempo de subida (s)	95	87	122	108
Retracción (cm)	-0,4	-1,9	-0,3	-0,5
Altura de espuma (cm)	30,2	29,0	30,3	29,4
Porosidad (mm de columna de agua)	10	10	22	18
Densidad (kg/m ³)	24,8	26,7	24,6	25,0
Resistencia a la compresión	3,6	4,0	3,2	3,4

ES 2 751 932 T3

Ensayo	1.1	1.2	1.3	1.4
	Formulación 1		Formulación 2	
	100 partes de polioli convencional		30 partes de polioli vegetal	
CLD 40% (kPa)				
Resiliencia (%)	45	45	31	34
Resistencia a la tracción (kPa)	97	110	69	89
Alargamiento a la rotura (%)	174	158	100	126
Células/cm	14	12-13	10	13
Comentario	Estructura celular regular	Estructura celular irregular; zona de base compactada	Estructura celular regular	Estructura celular regular

Tabla 4

Ensayo	2	3	4.1	4.2	4.3	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	6.3	7.1	7.2	7.3
Espumas de PU con 30 partes de poliol vegetal correspondientes a la formulación 2, tabla 2														
Tensioactivo A1 (partes)	-	-	0,8	0,8	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tensioactivo A2 (partes)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4	-	-	-
Tensioactivo A3 (partes)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
Tensioactivo B (partes)	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
Amina C (partes)	-	0,2	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2
Oxazasilinano (partes)	-	-	-	-	0,006	-	-	0,006	-	-	0,006	-	-	0,006
Tiempo de subida (s)	127	113	125	114	101	138	125	109	114	109	105	125	112	103
Retracción (cm)	-0,2	+1,0	0,0	+0,3	-0,4	0,0	0,0	-0,2	-0,5	-0,7	-0,5	-0,1	-0,3	-0,4
Altura de espuma (cm)	29,4	32	30,6	32,3	33,3	30,9	32,1	32,8	31	31,7	32,7	32,7	32,3	33,6
Porosidad (mm de columna a de agua)	47	26	21	32	20	18	17	16	54	50	52	20	24	32
Densidad aparente (kg/m³)	23,5	24,7	23,7	24,6	23,4	23,4	23,4	23	23,9	23,8	24,8	23	23	22,2
Resistencia a la compresión CLD 40% (kPa)	2,9	2,6	2,6	2,5	2,6	2,6	2,4	2,6	2,5	2,4	2,6	2,5	2,4	2,4
Resiliencia (%)	36	38	38	38	38	38	38	39	37	38	38	37	37	37
Resistencia a la tracción (kPa)	69	74	74	89	87	75	79	101	74	79	85	74	79	87
Alargamiento a la rotura (%)	98	121	133	140	150	128	141	138	119	129	138	132	141	144
Células/cm	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Comentario	en orden	grietas transver-sales	grietas transver-sales	en orden	en orden	grietas transver-sales	en orden	grietas transver-sales	en orden	en orden				

Tabla 5:

Ensayo	8.1	8.2	8.3
	Espumas de PU con 30 partes de poliol vegetal según la formulación 2		
Tensioactivo A4 (partes)	-	0,6	0,6
Amina C (partes)	-	-	0,2
Oxazasilinano (partes)	-	-	0,006
Tiempo de subida (s)	125	125	103
Retracción (cm)	0,0	0,0	-0,3
Altura de espuma	30,6	29,9	31,8
Porosidad (mm de columna de agua)	32	37	47
Densidad (kg/m ³)	24,3	24,2	24,1
Resistencia a la compresión CLD 40% (kPa)	3,0	3,0	2,8
Resiliencia (%)	36	37	37
Resistencia a la tracción (kPa)	64	75	86
Alargamiento a la rotura (%)	98	112	124
Células/cm	12	13	13

5 Los resultados de las propiedades físicas en la tabla 3 ensayos 1.1 y 1.3 muestran que el cambio de polioles convencionales por polioles vegetales tiene como consecuencia un tiempo de subida y una dureza de espuma variados así como una clara disminución de la resiliencia, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura. Igualmente se reduce el número de células por centímetro, cuando se añaden polioles vegetales a la mezcla de formulación. Mediante el uso de estabilizadores especiales desarrollados para aplicaciones de NOP, por ejemplo, descritos en el ejemplo 1.1 del documento de patente DE 102010039004, pueden mejorarse las propiedades de

10 espuma físicas elasticidad, alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción y estructura celular en comparación con los estabilizadores convencionales. Sin embargo, una desventaja de estos estabilizadores de NOP consiste en que no son adecuados sin más para las aplicaciones en formulaciones sin polioles vegetales. Como muestra el ensayo 1.2, estos conducen en este caso a un claro hundimiento de la espuma, lo que va asociado con una altura de espuma reducida, una densidad de espuma aumentada y una zona de base compactada. En cuanto a las

15 formulaciones que contienen NOP, el uso exclusivo de estabilizadores convencionales presenta sin embargo con frecuencia debilidades. Esto se muestra especialmente en los valores físicos para elasticidad, alargamiento a la rotura y resistencia a la tracción así como en la estructura celular. Sin embargo, si para la espumación se utilizan estabilizadores convencionales en combinación con las composiciones aditivas según la invención (ej. 4.3, 5.3, 6.3, 7.3, 8.3), entonces pueden mejorarse claramente las propiedades físicas tales como resiliencia, resistencia a la

20 tracción y alargamiento a la rotura. Como muestran los ensayos 2 a 8, se consigue una mejora significativa de las propiedades de espuma físicas porque se utilizan las combinaciones según la invención (ej. 4.3, 5.3, 6.3, 7.3, 8.3) de tensioactivos iónicos con compuestos de amina terciaria. Además de los valores de medición meramente físicos para resiliencia, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, el uso de la combinación según la invención (ej. 4.3, 5.3, 6.3, 7.3, 8.3) de tensioactivo iónicos con compuestos de amina terciaria conduce a una procesabilidad mejorada. Mientras que para el empleo exclusivo de los tensioactivos iónicos en los ejemplos 4.1, 5.1 y 7.1 se

25 obtienen espumas con grandes grietas transversales, la adición de la composición aditiva según la invención (ej. 4.3, 5.3, 6.3, 7.3, 8.3) conduce a bloques de espuma sin defectos.

30 Una ventaja adicional de la composición aditiva según la invención (ej. 4.3, 5.3, 6.3, 7.3, 8.3) consiste en que la estructura celular puede mejorarse en comparación con espumas de poliuretano sin aditivos adicionales.

Los valores diferentes para las espumas de referencia correspondientes a la formulación 2 sin composición aditiva según la invención pueden justificarse porque estas espumas se produjeron en días diferentes.

35

REIVINDICACIONES

1.- Composición aditiva, adecuada como aditivo para controlar las propiedades de espuma de espumas de poliuretano, caracterizada porque la composición contiene

5 a) al menos un tensioactivo iónico A, seleccionado de aquellos de fórmulas (I)



10 siendo A⁻ = anión, seleccionado del grupo que comprende alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinos y polieterfosfatos, y M⁺ = catión, y/o

b) al menos un tensioactivo iónico B, seleccionado de un compuesto de amonio cuaternizado, y

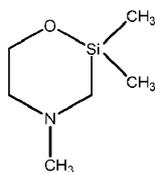
15 c) al menos un compuesto de amina terciaria C, que presenta una masa molar de al menos 150 g/mol, y

d) al menos un oxazasilinano D.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la relación en masa de la suma de todos los tensioactivos A y B con respecto a la suma de todas las aminas C asciende a desde 20:1 hasta 1:10, preferiblemente de 10:1 a 1:10 y de manera especialmente preferible desde 5:1 hasta 1:5.

3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la relación en masa de la suma de todas las aminas C con respecto a la suma de todos los oxazasilinanos D asciende a desde 500:1 hasta 1:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 5:1 y de manera especialmente preferible desde 50:1 hasta 10:1.

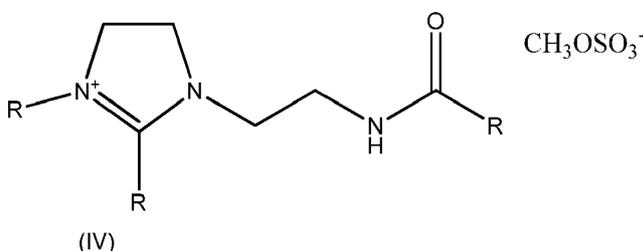
4.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque como oxazasilinano contiene 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano de fórmula (III)



30 (III)

5.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque contiene una o varias sustancias que pueden usarse en la producción de espumas de poliuretano, seleccionadas de agentes de nucleación, estabilizadores, agentes de apertura de células, agentes reticulantes, emulsionantes, retardadores de llama, antioxidantes, agentes antiestáticos, biocidas, pastas de color, cargas sólidas, catalizadores de amina, catalizadores metálicos y sustancias tampón.

6.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque como tensioactivos iónicos B están contenidos compuestos de imidazolio, de fórmula (IV),



(IV)

siendo R restos hidrocarbonados iguales o diferentes, saturados o insaturados, dado el caso alcoxilados, con de 1 a 30 átomos de carbono.

7.- Procedimiento para la producción de espumas de poliuretano mediante la reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, caracterizado porque como aditivo se utiliza una composición aditiva según una de las reivindicaciones 1 a 6.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la cantidad de composición aditiva se selecciona de tal manera que la relación en masa de todos los componentes de polioliol utilizados con respecto a la suma de

todas las aminas utilizadas C asciende a desde 2000 con respecto a 1 hasta 10 con respecto a 1, preferiblemente desde 1000 con respecto a 1 hasta 20 con respecto a 1 y de manera especialmente preferible desde 250 con respecto a 1 hasta 50 con respecto a 1.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque como componente de polirol se utilizan parcial o exclusivamente polioles, que se basan en materias primas naturales.

10 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque como catalizadores se utilizan aquellos que presenta ricinolato de estaño y/o N,N-dimetilhexadecilamina.

10 11.- Espuma de poliuretano que puede obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10.

15 12.- Artículo que contiene o compuesto por una espuma de poliuretano según la reivindicación 11.