

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 680**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/63	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)
C08G 18/20	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2015 PCT/EP2015/072888**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16055395**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15775434 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3204438**

54 Título: **Mejoras relacionadas con poliuretanos**

30 Prioridad:

07.10.2014 IN 5027CH2014

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

20.05.2020

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR THE HAGUE, NL**

72 Inventor/es:

**PRADHAN, PRANAYA MAN SINGH;
VRISHABADROSS, MOHANDOSS;
KUMAR, ARVIND y
DHANAPAL, PREM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 761 680 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

Mejoras relacionadas con poliuretanos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a la preparación de espumas de poliuretano. En particular, aunque no exclusivamente, esta invención se refiere a procesos y sistemas de reacción para fabricar espumas de poliuretano, y a espumas de poliuretano obtenibles de ese modo.

Antecedentes de la invención

Las espumas de poliuretano han encontrado un amplio uso en una multitud de aplicaciones industriales y de consumo. Esta popularidad se debe a sus amplias propiedades mecánicas y a su capacidad para fabricarse fácilmente.

10 Se conoce el uso de un catalizador en la preparación de poliuretanos mediante la reacción de un poliisocianato (por ejemplo, un diisocianato), un polioliol y quizás ingredientes adicionales. El catalizador se emplea típicamente para promover al menos una de dos reacciones primarias (y a veces reacciones de reticulación secundarias), que deben proceder simultáneamente y de manera competitiva a velocidades equilibradas para garantizar un procesamiento estable y proporcionar poliuretanos con las características físicas deseadas. La primera reacción primaria
15 (generalmente denominada reacción en gel) es una reacción de isocianato-hidroxilo que se extiende por la cadena mediante la cual una molécula que contiene hidroxilo se hace reaccionar con una molécula que contiene isocianato para formar un uretano. Esto proporciona estabilidad estructural a las espumas y proporciona un átomo de nitrógeno secundario que contiene que contiene poliuretano en los grupos uretano. La segunda reacción primaria es una reacción de isocianato-agua (generalmente referida como reacción de soplado) mediante la cual una molécula
20 terminada en isocianato se extiende y mediante la cual se genera dióxido de carbono para soplar o asistir al soplado de espuma. Esta segunda reacción puede ser asistida o reemplazada por un agente de soplado extraño, tal como un hidrocarburo halogenado, normalmente líquido, o dióxido de carbono, pero es esencial si todo o parte del gas requerido para la generación de espuma se genera por esta reacción in situ (por ejemplo, en la preparación de espumas de poliuretano flexibles "directas").

25 Las reacciones primarias deben proceder simultáneamente a velocidades equilibradas óptimas entre sí para obtener una buena estructura de espuma. Si la evolución del dióxido de carbono es demasiado rápida en comparación con la extensión de la cadena, la espuma colapsará. Si la extensión de la cadena es demasiado rápida en comparación con la evolución de dióxido de carbono, el aumento de la espuma se restringirá, resultadno en una espuma de alta densidad con un alto porcentaje de células mal definidas. La espuma no será estable, lo resultará en una contracción de la
30 espuma durante el procesamiento o el almacenamiento.

Típicamente, los catalizadores utilizados para fabricar poliuretanos son de dos tipos generales: aminas terciarias (mono y poli) y compuestos organometálicos, en particular organoestaño. Los catalizadores organometálicos favorecen predominantemente la reacción de gelificación, mientras que los catalizadores de aminas exhiben un intervalo más variado de equilibrio soplado/gel. Las aminas terciarias pueden ser eficaces como catalizadores para
35 las reacciones de soplado y para las reacciones en gel y generalmente se usan en combinación con los catalizadores organometálicos.

Numerosos estudios han demostrado que las reacciones de uretano catalizadas con organoestaño no siguen una cinética de primer orden, y que los catalizadores de organoestaño promueven una serie de reacciones secundarias. La actividad catalítica de los compuestos de organoestaño puede incrementarse significativamente mediante la adición
40 de aminas terciarias, que actúan en sinergia con los compuestos de organoestaño para promover la gelificación en particular.

Una clase particular de espuma de poliuretano se conoce como espuma viscoelástica (VE) o "con memoria". Las espumas viscoelásticas exhiben una respuesta dependiente de la velocidad y retardada en el tiempo a una tensión aplicada. Tienen baja elasticidad y se recuperan lentamente cuando se comprimen. Estas propiedades a menudo
45 están asociadas con la temperatura de transición vítrea (T_g) del poliuretano. La viscoelasticidad a menudo se manifiesta cuando el polímero tiene una T_g en o cerca de la temperatura de uso, que es la temperatura ambiente para muchas aplicaciones.

La mayoría de la espuma de poliuretano viscoelástica se produce con un índice de isocianato bajo (100 veces la relación molar de los grupos -NCO a los grupos reactivos con NCO en la mezcla de reacción). A menudo, el índice de isocianato es como máximo aproximadamente 120, o incluso como máximo aproximadamente 100 o como máximo
50 aproximadamente 90.

Se han usado varios enfoques sintéticos para fabricar espuma viscoelástica. Los formuladores han modificado la cantidad y el tipo de polioliol(es), poliisocianato, tensioactivos, cargas u otros componentes, para llegar a las espumas que tienen baja elasticidad, buena flexibilidad y las características de procesamiento correctas.

55 La patente de EE. UU. N.º 5.919.395 describe una combinación de polioliol para fabricar espumas viscoelásticas que

contienen un poliol de peso molecular de 2500 a 6500 que tiene una funcionalidad de 2,5 a 6, opcionalmente con un polímero dispersado establemente en el mismo, y un poliol rígido que tiene un peso molecular de 300 a 1000 y una funcionalidad de 2,5 a 6.

5 Desafortunadamente, las formulaciones de espuma de bajo índice son extremadamente sensibles a pequeños cambios en las cantidades de catalizador y tensioactivo, por lo que la ventana de procesamiento es indeseablemente estrecha. Con frecuencia se necesitan siliconas especiales y costosas para evitar la contracción o el colapso de la espuma. Además, cuando se usa diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de difenilmetano (MDI) para fabricar espuma viscoelástica a bajo índice, las espumas pueden contener niveles indeseablemente altos de tolueno-diaminas o metilendianilinas.

10 Es un objeto de la invención abordar al menos un problema asociado con la técnica anterior.

Declaraciones de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar una espuma de poliuretano, comprendiendo el proceso combinar, a un índice de isocianato de 120 como máximo:

15 un componente de poliol que comprende, por cien partes en peso: (i) de 10 a 70 partes en peso de un primer poliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 12000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6; y (ii) de 90 a 30 partes en peso de un segundo poliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1500 Dalton, una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6, y un valor de hidroxilo en el intervalo de 100 a 600 mg de KOH/g;

(a) un componente catalítico de amina que consiste en:

20 (i) en el intervalo de 0,23 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de poliol (pphp) de trietilendiamina o una forma de acción retardada del mismo, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; o

25 (ii) una cantidad de una o más aminas terciarias, seleccionadas de N,N,N',N'-tetrametil hexametilendiamina; N,N-dimetil ciclohexilamina; N-(2-dimetilaminoetil)-N'-metilpiperanzado; N,N,N',N'-tetrametiletetilendiamina; N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina; bis(2-dimetilaminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetoxietanol; N,N-dimetilaminoetanol; y N,N,N'-trimetilaminoetil etanolamina, o formas de acción retardada de los mismos que tienen una actividad catalítica de gelificación y/o soplado, como se determina según la descripción, equivalente a una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; y

30 (b) reactivos formadores de espuma que comprenden un poliisocianato aromático,

para obtener la espuma de poliuretano.

El término "peso molecular" se usa en la presente memoria para referirse al peso molecular promedio en número, a menos que se especifique lo contrario o el contexto requiera lo contrario. El peso molecular promedio en número de un poliol puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) u osmometría de presión de vapor (VPO).

35 El término "valor de hidroxilo" se usa en la presente memoria para referirse a los miligramos de hidróxido de potasio equivalentes al contenido de hidroxilo en un gramo de poliol determinado por titulación con método húmedo.

El término "peso equivalente" se usa en la presente memoria para referirse al peso de poliol por sitio reactivo. El peso equivalente es 56100 dividido por el valor de hidroxilo del poliol.

40 El término "funcionalidad" se usa en la presente memoria para referirse al número promedio de sitios reactivos por molécula de poliol. La funcionalidad se determina por el peso molecular promedio en número del poliol dividido por el peso equivalente del poliol.

45 La actividad catalítica de gelificación y soplado de una amina terciaria se puede determinar fácilmente en base al método descrito en "Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines", Roger van Maris et al, Journal of Cellular Plastics, Volumen 41 - Julio de 2005, 305. Esta referencia, que se incorpora aquí como referencia, describe en la página 307 un método de titulación de la actividad catalítica que emplea un sistema de reacción estandarizado para determinar la actividad catalítica. En la Tabla 1, la referencia proporciona actividades de gelificación y soplado para un intervalo de aminas terciarias, incluyendo trietilendiamina y bis(dimetilaminoetil)éter, lo que lleva a los inventores a prever un intervalo de componentes catalíticos de amina que tienen una actividad catalítica de soplado y gelificación equivalente a una combinación de en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo.

50 Los términos "actividad catalítica de gelificación" y "actividad catalítica de soplado" tal como se usan en la presente

memoria se refieren así a actividades estandarizadas medidas según la referencia de mencionada anteriormente de Roger van Maris et al.

5 Se ha encontrado que el componente de catalítico de amina que comprende una concentración relativamente alta de un catalizador de amina terciaria, en particular trietilendiamina, facilita ventajosamente el procesamiento del componente de polioliol, particularmente en ausencia sustancial de catalizador gelificante organometálico.

10 El componente de polioliol comprende un primer polioliol de peso molecular relativamente alto y un segundo polioliol de peso molecular relativamente bajo, combinación que generalmente es adecuada para fabricar espumas viscoelásticas. Tales espumas son notoriamente difíciles de procesar, un hecho que el proceso según el primer aspecto de la invención ayuda a abordar. Por ejemplo, se ha encontrado que el componente catalítico de amina (en ausencia sustancial de catalizador organometálico) puede reducir los tiempos de aumento completos en comparación con la técnica anterior al tiempo que proporciona espumas que tienen propiedades viscoelásticas deseables.

Se ha encontrado además que el componente catalítico de amina puede evitar ventajosamente niveles indeseablemente altos de tolueno-diaminas en la espuma.

15 Ventajosamente, el proceso puede llevarse a cabo en ausencia sustancial de organometales, en particular catalizador de gelificación de organoestaño. En una realización, el proceso se lleva a cabo en ausencia sustancial de cualquier especie que contenga metal que sea catalíticamente activa en la reacción de gelificación.

20 Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la actividad catalítica ofrecida por una mayor concentración de catalizador amínico tal como trietilendiamina y opcionalmente bis(dimetilaminoetil)éter, en ausencia sustancial de catalizador gelificante organometálico, puede facilitar un equilibrio ventajoso entre las reacciones competitivas involucradas en la fabricación de espuma de poliuretano. En particular, el componente catalítico de amina puede facilitar un equilibrio ventajoso entre el soplado primario y las reacciones de gel implicadas en la formación de poliuretano. Este equilibrio permite fabricar espumas viscoelásticas con propiedades deseables con tiempos de aumento completos reducidos y también puede ser responsable de mitigar la acumulación de diaminas aromáticas, tales como tolueno-diamina y metilendianilina.

25 El equilibrio ventajoso logrado por el componente catalítico de amina es sorprendente teniendo en cuenta que la trietilendiamina es un catalizador gelificante relativamente fuerte, particularmente dado que los enfoques de la técnica anterior que implican catalizadores organometálicos como catalizadores gelificantes fuertes condujeron a la acumulación de diaminas aromáticas.

30 La presente memoria descriptiva también describe sistemas o kits de reacción para uso en el proceso. Según otro aspecto, se describe un sistema de reacción para fabricar una espuma de poliuretano, proporcionando el sistema un índice de isocianato de 120 como máximo, y comprendiendo:

35 (a) un componente de polioliol que comprende, por cien partes en peso: (i) de 10 a 70 partes en peso de un primer polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 12000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6; y (ii) de 90 a 30 partes en peso de un segundo polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1500 Dalton, una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6, y un valor de hidroxilo en el intervalo de 100 a 600 mg de KOH/g;

(b) un componente catalítico de amina que consiste en:

40 (i) una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; o

(ii) una cantidad de una o más aminas terciarias o formas de acción retardada de las mismas que tienen una actividad catalítica de gelificación y/o de soplado equivalente a (i); y

(c) reactivos formadores de espuma que comprenden un poliisocianato aromático.

45 Adecuadamente, el sistema puede estar sustancialmente libre de organometales, en particular de catalizador de gelificación de organoestaño. En una realización, el sistema está sustancialmente libre de cualquier especie que contenga metal que sea catalíticamente activa en la reacción de gelificación.

La invención también abarca, desde otro aspecto más, espumas obtenibles por el proceso según el primer aspecto de la invención mencionado anteriormente.

Según aún otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de un componente catalítico de amina que consiste en:

50 (i) una combinación en el intervalo de 0,23 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; o

- (ii) una cantidad de una o más aminas terciarias, seleccionadas de N,N,N',N'-tetrametil hexametildiamina; N,N-dimetil ciclohexilamina; N-(2-dimetilaminoetil)-N"-metilpiperazina; N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina; N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina; bis(2-dimetilaminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetoxietanol; N,N-dimetilaminoetanol; y N,N,N'-trimetilaminoetil etanolamina, o formas de acción retardada de los mismos que tienen una actividad catalítica de gelificación y/o soplado, como se determina según la descripción, equivalente a una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo;
- (iii) en un proceso de fabricación de una espuma de poliuretano, el proceso comprende combinar, a un índice de isocianato de 120 como máximo:
- 10 (a) un componente de polioliol que comprende, por cien partes en peso: (i) de 10 a 70 partes en peso de un primer polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 12000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6; y (ii) de 90 a 30 partes en peso de un segundo polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1500 Dalton, una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6, y un valor de hidroxilo en el intervalo de 100 a 600 mg de KOH/g;
- 15 (b) dicho componente catalítico de amina; y
- (c) reactivos formadores de espuma que comprenden un poliisocianato aromático,
- (d) para obtener la espuma de poliuretano,
- (e) con el fin de contrarrestar la formación de diamina aromática en la espuma de poliuretano y/o reducir el tiempo de aumento completo.
- 20 Adecuadamente, el uso puede ser en ausencia sustancial de organometales, en particular catalizador de gelificación de organoestaño. En una realización, el uso puede ser en ausencia sustancial de cualquier especie que contenga metal que sea catalíticamente activa en la reacción de gelificación.

Descripción detallada de la invención

- 25 El componente de polioliol (a) usado en aspectos de la invención comprende, por cien partes en peso: (i) en el intervalo de 10 a 70 partes en peso del primer polioliol; y (ii) en el intervalo de 90 a 30 partes en peso del segundo polioliol.

El componente de polioliol consiste en el primer y segundo polioles, que incluye opcionalmente uno o más polímeros dispersos (que pueden formar parte del primer polioliol). El componente de polioliol puede proporcionarse como una mezcla de polioliol, o el primer y segundo polioles pueden proporcionarse por separado para formar el componente de polioliol in situ.

- 30 En general, el primer y/o segundo polioliol se puede preparar por polimerización de óxido de alquileno con apertura de anillo, en particular haciendo reaccionar un compuesto que contiene hidroxilo con un óxido de alquileno, tal como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o mezclas de los mismos. El óxido de alquileno puede, por ejemplo, ser óxido de propileno, opcionalmente junto con uno o más de otros óxidos de alquileno como el óxido de etileno o el óxido de butileno. Los compuestos de partida que contienen hidroxilo adecuados incluyen alcoholes polifuncionales, que generalmente contienen de 2 a 8 grupos hidroxilo. Ejemplos de tales alcoholes comprenden glicoles, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolamina, sorbitol y manitol. Ventajosamente, se puede usar propilenglicol (MPG), glicerol o una combinación de ambos como compuesto de partida. Se puede usar una base fuerte como el hidróxido de potasio o una sal de hidróxido metálico similar como catalizador en la polimerización de óxido de alquileno con apertura de anillo para obtener un polioliol. Sin embargo, también se pueden usar catalizadores tales como catalizadores de complejo de cianuro metálico compuesto.

- 40 En una realización, el primer y/o segundo polioliol puede prepararse mediante polimerización de óxido de alquileno con apertura de anillo en presencia de un catalizador complejo de cianuro metálico compuesto. Los catalizadores complejos de cianuro metálico compuesto también se denominan frecuentemente catalizadores dobles de cianuro metálico (DMC). Un catalizador complejo de cianuro metálico compuesto está representado típicamente por la siguiente fórmula (1):

- 45 (1) $M^1_a[M^2_b(CN)_c]_d \cdot e (M^1_f X_g) \cdot h (H_2O) \cdot i (R)$

en donde cada uno de M^1 y M^2 es un metal, X es un átomo de halógeno, R es un ligando orgánico, y cada uno de a, b, c, d, e, f, g, h e i es un número que es variable dependiendo de los equilibrios atómicos de los metales, el número de ligandos orgánicos a coordinar, etc.

- 50 En la fórmula anterior (1), M^1 es preferiblemente un metal seleccionado de Zn(II) o Fe(II). En la fórmula anterior, M^2 es preferiblemente un metal seleccionado de Co(III) o Fe(III). Sin embargo, también se pueden usar otros metales y estados de oxidación, como se conoce en la técnica.

En la fórmula anterior (1), R es un ligando orgánico y es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del

5 grupo que consiste en un alcohol, un éter, una cetona, un éster, una amina y una amida. Como tal ligando orgánico, se puede usar uno soluble en agua. Específicamente, uno o más compuestos seleccionados de alcohol terc-butílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol terc-pentílico, alcohol isopentílico, N,N-dimetil acetamida, glima(etilenglicol dimetil éter), diglyrste (dietilenglicol dimetil éter), triglyme (trietilenglicol dimetil éter), etilenglicol mono-
 10 terc-butil éter, alcohol isopropílico y dioxano se pueden utilizar como ligando(s) orgánico(s). El dioxano puede ser 1,4-dioxano o 1,3-dioxano y es preferiblemente 1,4-dioxano. Lo más preferiblemente, el ligando orgánico o uno de los ligandos orgánicos en el catalizador complejo de cianuro metálico compuesto es alcohol terc-butílico. Además, como un ligando orgánico de alcohol, se puede usar un poliol, preferiblemente un poliéter poliol. Más preferiblemente, un poli (propilenglicol) que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 2500 Dalton, preferiblemente de 800 a 2200 Dalton, puede usarse como el ligando orgánico o uno de los ligandos orgánicos. Lo más preferiblemente, dicho poli(propilenglicol) se usa en combinación con alcohol terc-butílico como ligandos orgánicos. El catalizador complejo de cianuro metálico compuesto puede producirse mediante métodos de producción conocidos.

15 En una realización, el componente de poliol comprende, por cien partes en peso, en el intervalo de 30 a 70 partes en peso del primer poliol, y en el intervalo de 70 a 30 partes en peso del segundo poliol. En particular, el componente de poliol puede comprender adecuadamente, por cien partes en peso, en el intervalo de 40 a 60 partes en peso del primer poliol, y en el intervalo de 60 a 40 partes en peso del segundo poliol. En una realización, el componente de poliol comprende aproximadamente 50 partes en peso de cada uno de los polioles primero y segundo.

20 El primer y/o segundo poliol puede comprender una mezcla de polioles que tiene, en promedio, las propiedades definidas.

El primer poliol tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 12000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6.

25 En una realización, el primer poliol tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 8000 Dalton, en particular en el intervalo de 2000 a 6000 Dalton. Adecuadamente, el primer poliol puede tener un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2500 a 4000 Dalton.

En una realización, el primer poliol tiene una funcionalidad en el intervalo de 2 a 5, en particular en el intervalo de 2,5 a 4. Adecuadamente, el primer poliol puede tener una funcionalidad en el intervalo de 2,5 a 3,5.

30 En una realización, el primer poliol tiene un valor de hidroxilo de menos de 200 mg de KOH/g, en particular en el intervalo de 10 a 100 mg de KOH/g. Adecuadamente, el primer poliol puede tener un valor de hidroxilo en el intervalo de 30 a 80 mg de KOH/g.

El primer poliol puede ser ventajosamente óxido de propileno (PO)- y opcionalmente derivado de óxido de etileno (EO)-, es decir, comprende restos de oxialqueno derivados de PO y/o EO.

35 En una realización, el primer poliol comprende solo restos PO (en combinación con un compuesto de partida que contiene hidroxilo). Cuando los restos EO están presentes en el poliol, pueden ser ventajosamente copolimerizados aleatoriamente con restos PO. En una realización, el poliol contiene restos EO en una cantidad en el intervalo de 1% p/p a 25% p/p, en particular en el intervalo de 5% p/p a 20% p/p. La cantidad de restos EO en % p/p se basa en el total de unidades de oxialqueno presentes y puede medirse, por ejemplo, según ASTM D4875.

40 En una realización, el primer poliol comprende grupos hidroxilo primarios. En una realización, el primer poliol tiene un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en el intervalo de 1 a 100, en particular en el intervalo de 5 a 90. Adecuadamente, el primer poliol puede tener un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en el intervalo de 10 a 70.

45 En una realización, el primer poliol tiene un polímero sólido dispersado establemente en él, es decir, forma un poliol polimérico. El peso molecular y la funcionalidad del primer poliol pueden ser los de un poliol base de un poliol polimérico. Cualquiera de estos polímeros dispersados forma parte del componente de poliol y se considera parte del primer poliol, excepto que las propiedades definidas para el primer poliol (por ejemplo, peso molecular, funcionalidad) son las del poliol base solo.

En general, un poliol polimérico es una dispersión de un polímero sólido en un poliol líquido. Tales sistemas son bien conocidos en la técnica y normalmente se preparan polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un catalizador de radicales libres.

50 Ejemplos de tales sistemas y métodos de polioles poliméricos para su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-076,491, EP-A-343,907 y EP-A-495,551. También se sabe que los polímeros de poliurea o poliuretano son útiles como el polímero disperso en polioles poliméricos en lugar de los polímeros basados en monómeros etilénicamente insaturados.

55 El polímero dispersado en el poliol base, en principio, puede ser cualquier polímero conocido que sea aplicable para este propósito. Por lo tanto, los polímeros adecuados incluyen los polímeros basados en monómeros etilénicamente insaturados y particularmente polímeros de hidrocarburos vinil aromáticos, como estireno, alfa-metilestireno,

- metilestireno y otros varios estirenos sustituidos con alquilos. De estos, se prefiere el uso de estireno. El monómero vinilaromático se puede usar solo o en combinación con otros monómeros etilénicamente insaturados, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilideno, varios acrilatos y dienos conjugados como 1,3-butadieno e isopreno. Sin embargo, los polímeros preferidos son poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Otra clase adecuada de polímeros son los polímeros de poliurea y poliuretano. En particular, los productos de condensación de aminas primarias o aminas de alcohol polihídrico y diisocianatos aromáticos son muy útiles a este respecto. Un polímero adecuado es el producto de condensación de trietanolamina y diisocianato de tolueno (TDI).
- 5 El polímero dispersado está presente adecuadamente en el primer polioliol en una cantidad de 10 a 55% en peso basado en el peso total del primer polioliol, en particular 15 a 55% en peso, tal como 30 a 45% en peso del primer polioliol
- 10 Un polioliol adecuado para uso como el primer polioliol, con un polímero disperso en él, es el CARADOL SP 30-45 comercialmente disponible (CARADOL es una marca comercial).
- El segundo polioliol tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1500 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6 y un valor de hidroxilo en el intervalo de 100 a 600 mg de KOH/g.
- 15 En una realización, el segundo polioliol tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1100 Dalton, en particular en el intervalo de 300 a 900 Dalton. Adecuadamente, el segundo polioliol puede tener un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 800 Dalton.
- En una realización, el segundo polioliol tiene una funcionalidad en el intervalo de 2 a 5, en particular en el intervalo de 2,5 a 4. Adecuadamente, el segundo polioliol puede tener una funcionalidad en el intervalo de 2,5 a 3,5.
- 20 En una realización, el segundo polioliol tiene un valor de hidroxilo de al menos 120 mg de KOH/g, en particular en el intervalo de 150 a 500 mg de KOH/g. Adecuadamente, el segundo polioliol puede tener un índice de hidroxilo en el intervalo de 150 a 300 mg de KOH/g.
- El segundo polioliol puede ser ventajosamente derivado de óxido de propileno (PO)- y opcionalmente derivado de óxido de etileno (EO)-, es decir, comprender restos de oxialqueno derivados de PO y/o EO.
- 25 En una realización, el segundo polioliol comprende solo restos PO (en combinación con un compuesto de partida que contiene hidroxilo).
- Cuando los restos EO están presentes en el polioliol, pueden ser ventajosamente copolimerizados aleatoriamente con restos PO. En una realización, el segundo polioliol contiene opcionalmente restos EO (es decir, si los hay) en una cantidad de como máximo 10% p/p, como máximo 5% p/p, como máximo 2% p/p, o como máximo 1% p/w. La cantidad de restos EO en % p/p se basa en el total de unidades de oxialqueno presentes y puede medirse según ASTM D4875.
- 30 El polioliol puede comprender ventajosamente un equilibrio de restos PO que constituyen el resto del polioliol.
- En una realización, el segundo polioliol comprende grupos hidroxilo primarios. En una realización, el segundo polioliol tiene un porcentaje de grupos hidroxilo primarios en el intervalo de 1 a 100, en particular en el intervalo de 5 a 90.
- Un polioliol adecuado para uso como segundo polioliol es el CARADOL SA 250-06 comercialmente disponible (CARADOL es una marca comercial).
- 35 En algunas realizaciones, el componente de polioliol es el único componente de polioliol usado en la invención. Sin embargo, en otras realizaciones, la invención puede comprender usar uno o más polioliolos auxiliares como componentes adicionales que forman parte de los reactivos formadores de espuma. Ventajosamente, tales polioliolos auxiliares pueden estar completamente ausentes, o estar presentes en una cantidad de como máximo 50 pphp, en particular como máximo 10 pphp.
- 40 El componente catalítico de amina (b) usado en aspectos de la invención consiste en una o más aminas terciarias o formas de acción retardada de las mismas.
- En particular, el componente catalítico de amina consiste en:
- (i) en el intervalo de 0,23 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; o
- 45 (ii) una cantidad de una o más de las otras aminas terciarias mencionadas anteriormente o formas de acción retardada de las mismas que tienen una actividad catalítica de gelificación y/o de soplado equivalente a una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo.
- 50 En una realización, la cantidad de trietilendiamina y/o forma de acción retardada de trietilendiamina es como máximo 0,5 pphp, en particular como máximo 0,4 pphp o incluso como máximo 0,3 pphp.

La trietilendiamina es 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano, que es un catalizador de poliuretano conocido también denominado TEDA. Un ejemplo de una formulación catalítica que comprende trietilendiamina es Dabco (TM) 33LV (33% en peso de trietilendiamina en dipropilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals).

5 Para evitar dudas, los vehículos catalíticamente inertes, tales como por ejemplo dipropilenglicol, no se consideran parte del componente catalítico de amina, pero pueden estar presentes en el proceso o sistema de reacción como componentes adicionales.

En una realización, el componente catalítico de amina comprende o consiste en una forma de acción retardada de trietilendiamina. Tales formas de acción retardada son conocidas en la técnica. La forma de acción retardada de trietilendiamina puede ser adecuadamente una sal de trietilendiamina.

10 Una forma de acción retardada de trietilendiamina puede, por ejemplo, obtenerse haciendo reaccionar trietilendiamina con un ácido carboxílico. El producto resultante está compuesto por una sal de ácido carboxílico y un exceso de trietilendiamina. La sal tiene actividad catalítica limitada o nula. Cuando esta mezcla se usa en una formulación de espuma, solo la amina libre es catalíticamente activa. Cuando la reacción ha progresado, con la generación de calor, la sal se disocia para producir trietilendiamina y el ácido. En este momento, el catalizador está desbloqueado y ha
15 logrado su actividad completa.

Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados para preparar formas de acción retardada de trietilendiamina incluyen ácidos fórmico y 2-etilhexanoico.

La temperatura de desbloqueo depende del ácido utilizado. Los ácidos más fuertes requieren temperaturas más altas que los ácidos más débiles. Adecuadamente, la temperatura de desbloqueo puede estar en el intervalo de 30 a 60 °C.

20 Un ejemplo de una formulación catalítica que comprende trietilendiamina de acción retardada es Niox (TM) A-300, una mezcla patentada de trietilendiamina bloqueada con ácido en agua, disponible de Momentive Performance Materials.

En una realización, (i) comprende una cantidad de bis(dimetilaminoetil)éter y/o una forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter. Adecuadamente, la cantidad de bis(dimetilaminoetil)éter y/o la forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter en (i) puede ser al menos 0,08 pphp, en particular al menos 0,10 pphp, tal como al menos
25 0,11 pphp.

En una realización, la cantidad de bis(dimetilaminoetil)éter y/o forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter es como máximo 0,16 en particular como máximo 0,14 pphp, tal como máximo 0,13 pphp.

Un ejemplo de una formulación catalítica que comprende bis(dimetilaminoetil)éter es Niox (RTM) A1, una disolución al 70% p/p de bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol, comercialmente disponible de Momentive.

30 Como se mencionó anteriormente, los vehículos catalíticamente inertes, tales como por ejemplo dipropilenglicol, no se consideran parte del componente catalítico de amina, pero pueden estar presentes en el proceso o sistema de reacción como componentes adicionales.

En una realización, (i) comprende una forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter. Tales formas de acción retardada son conocidas en la técnica. La forma de acción retardada del bis(dimetilaminoetil)éter puede ser
35 adecuadamente una sal de bis(dimetilaminoetil)éter.

Se puede obtener una forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter, por ejemplo, haciendo reaccionar bis(dimetilaminoetil)éter con un ácido carboxílico. El producto resultante se compone de una sal de ácido carboxílico y un exceso de bis(dimetilaminoetil)éter. La sal tiene actividad catalítica limitada o nula. Cuando esta mezcla se usa en una formulación de espuma, solo la amina libre es catalíticamente activa. Cuando la reacción ha progresado, con la generación de calor, la sal se disocia para producir de nuevo bis(dimetilaminoetil)éter y el ácido. En este momento,
40 el catalizador está desbloqueado y ha logrado su actividad completa.

Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados para preparar formas de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter incluyen ácidos fórmico y 2-etilhexanoico.

45 La temperatura de desbloqueo depende del ácido utilizado. Los ácidos más fuertes requieren temperaturas más altas que los ácidos más débiles. Adecuadamente, la temperatura de desbloqueo puede estar en el intervalo de 30 a 60 °C.

Un ejemplo de una formulación catalítica que comprende bis(dimetilaminoetil)éter de acción retardada es Niox (TM) A-400, una mezcla patentada de bis(dimetilaminoetil)éter bloqueado con ácido en agua, disponible en Momentive Performance Materials.

50 En una realización, el componente catalítico de amina consiste en una cantidad de una o más aminas terciarias o formas de acción retardada de las mismas que tienen una actividad catalítica de gelación y/o de soplado equivalente a una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo.

Como se mencionó anteriormente, la actividad catalítica de gelificación y/o soplado de una amina terciaria se puede determinar fácilmente con base en el método descrito en "Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines", Roger van Maris et al, Journal of Cellular Plastics, Volumen 41 - Julio de 2005, 305.

5 En una realización, el componente catalítico de amina comprende uno o más catalizadores de amina terciaria con actividad gelificante, concretamente una o más aminas terciarias seleccionadas de N,N,N',N'-tetrametil hexametildiamina; N,N-dimetil ciclohexilamina; N-(2-dimetilaminoetil)-N'-metilpiperanzado; N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina; N,N,N',N''-pentametildietilentriamina; bis(2-dimetilaminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetoxietanol; N,N-dimetilaminoetanol; y N,N,N'-trimetilaminoetil etanolamina.

10 Por ejemplo, en una realización, el componente catalítico de amina comprende N,N-dimetilaminoetanol. En una realización, el componente catalítico de amina consiste en el intervalo de 0,75 a 2,25 partes por cien partes en peso de componente de polioli (pphp) de N,N-dimetilaminoetanol o una forma de acción retardada del mismo, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo.

15 Como es conocido en la técnica, los reactivos formadores de espuma comprenderán típicamente el poliisocianato aromático y al menos un agente de soplado.

El poliisocianato aromático puede comprender, por ejemplo, diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) o isocianato de polimetilfenileno.

20 Uno o más poliisocianatos alifáticos, tales como por ejemplo diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de lisina o diisocianato de tetrametilxilileno, un poliisocianato alicíclico tal como el diisocianato de isoforona o un producto modificado del mismo también pueden estar presentes.

En una realización, el poliisocianato aromático comprende o consiste en una mezcla de 80% p/p de 2,4-tolilendiisocianato y 20% p/p de 2,6-tolilendiisocianato, mezcla que se conoce como "TDI-80".

25 En los aspectos de la presente invención, la relación molar de grupos isocianato (NCO) en los grupos poliisocianato a hidroxilo (OH) en el poliéter polioli y cualquier agua puede ser, como máximo, 1/1, lo que corresponde a un índice TDI de 100. En una realización, el índice TDI es como máximo 90. Opcionalmente, el índice TDI puede ser como máximo 85.

El índice TDI puede ser adecuado al menos 70, en particular al menos 75.

Los reactivos formadores de espuma pueden comprender una cantidad de poliisocianato aromático para proporcionar el índice TDI. En una realización, el poliisocianato aromático es el único isocianato en los reactivos formadores de espuma.

30 El agente de soplado usado para preparar la espuma de poliuretano de la presente invención puede comprender ventajosamente agua. El uso del agua como agente de soplado (químico) es bien conocido. El agua reacciona con los grupos isocianato según la conocida reacción $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$, liberando así el dióxido de carbono que provoca el soplado.

35 Sin embargo, otros agentes de soplado adecuados, tales como por ejemplo, acetona, dióxido de carbono gaseoso o líquido, hidrocarburos halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos pueden emplearse adicional o alternativamente.

40 Debido al efecto de agotamiento del ozono de los alcanos fluorados (CFC) completamente clorados, generalmente no se prefiere el uso de este tipo de agente de expansión, aunque es posible usarlos dentro del alcance de la presente invención. Los alcanos halogenados, en donde al menos un átomo de hidrógeno no ha sido sustituido por un átomo de halógeno (los llamados HCFC) no tienen o casi ningún efecto de agotamiento del ozono y, por lo tanto, son los hidrocarburos halogenados preferidos para usarse en espumas sopladas físicamente. Un agente de soplado de tipo HCFC adecuado es 1-cloro-1,1-difluoroetano.

45 Se entenderá que los agentes de soplado anteriores se pueden usar solos o en mezclas de dos o más. Las cantidades en las que se utilizarán los agentes de soplado son las que se aplican convencionalmente, es decir: en el intervalo de 0,1 a 10 por cien partes en peso de componente de polioli (pphp), en particular en el intervalo de 0,1 a 5 pphp, más en particular en el intervalo de 0,5 a 3 pphp en caso de agua; y entre aproximadamente 0,1 y 50 pphp en particular en el intervalo de 0,1 a 20 pphp, más en particular en el intervalo de 0,5 a 10 pphp en el caso de hidrocarburos halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos.

Además, otros componentes también pueden estar presentes durante el proceso de preparación de poliuretano de la presente invención, tales como tensioactivos y/o agentes reticulantes.

50 El uso de estabilizadores de espuma (tensioactivos) es bien conocido. Los tensioactivos de organosilicona se aplican más convencionalmente como estabilizadores de espuma en la producción de poliuretano. Una gran variedad de tales tensioactivos de organosilicona está comercialmente disponible. Usualmente, dicho estabilizador de espuma se usa en una cantidad de 0,01 a 5,0 partes en peso por cien partes en peso de componente de polioli (pphp). Las cantidades preferidas de estabilizador son de 0,25 a 1,0 pphp.

- El uso de agentes reticulantes en la producción de espumas de poliuretano también es bien conocido. Se sabe que las glicol aminas polifuncionales son útiles para este propósito. La glicol amina polifuncional que se usa con mayor frecuencia y también es útil en la preparación de las actuales espumas de poliuretano flexibles, es la dietanolamina, a menudo abreviada como DEOA. Si se usa de algún modo, el agente reticulante se aplica en cantidades de hasta 2 partes en peso por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp), pero las cantidades en el intervalo de 0,01 a 0,5 pphp se aplican lo más adecuadamente.
- Además, otros auxiliares bien conocidos, tales como cargas y retardantes de llama, también pueden formar parte de los reactivos formadores de espuma.
- Adecuadamente, el retardante de llama puede estar presente en una "cantidad efectiva de retardante de llama", es decir, una cantidad de retardante de llama total suficiente para impartir resistencia a la llama a la espuma de poliuretano suficiente para pasar un estándar de resistencia a la llama, por ejemplo BS 5852, Parte 2, Crib 5 o Cal 117 Sección A - Parte 1.
- La cantidad total de retardante de llama puede estar adecuadamente en el intervalo de 10 a cien partes en peso por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp), en particular entre aproximadamente 20 y aproximadamente 80 pphp.
- En una realización, se usa melamina o un derivado de melamina como principal retardante de llama. Adecuadamente, la melamina puede emplearse junto con un retardante de llama suplementario, por ejemplo, un fosfato halogenado.
- La melamina útil en la presente invención se emplea adecuadamente en una cantidad de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 partes en peso por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp), preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50 pphp en la mezcla de reacción de formación de uretano.
- La melamina y/o sus derivados se pueden usar en cualquier forma, como se desee, incluso en forma sólida o líquida, molida (por ejemplo, molienda de bolas) o sin moler, como se desee para cualquier aplicación particular.
- El retardante de llama suplementario, tal como fosfato halogenado, puede emplearse adecuadamente en una cantidad de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 pphp, preferiblemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 25 pphp. Un ejemplo de un retardante de llama de fosfato halogenado adecuado es el tris-monocloro-propil-fosfato (TMCP), comercialmente disponible, por ejemplo, bajo el nombre de Antiblaze (RTM).
- En algunas realizaciones, los reactivos formadores de espuma comprenden uno o más componentes adicionales consistentes con la formación de una espuma, adecuadamente una espuma viscoelástica. Un ejemplo de un componente adicional es un material vehículo catalíticamente inerte en el que se dispersa el catalizador. Sin embargo, en principio se puede añadir cualquier componente adicional adecuado, siempre que la formación deseada de la espuma no se vea afectada.
- Adecuadamente, la cantidad de cualquier componente adicional no puede ser mayor que 100 pphp, por ejemplo, no mayor que 50 pphp, en particular no mayor que 20 pphp o no mayor que 10 pphp.
- En algunas realizaciones, los reactivos formadores de espuma consisten en el poliisocianato aromático, agente de soplado y opcionalmente tensioactivo, reticulante y retardante de llama.
- El sistema de reacción puede consistir en el componente de polioliol (a), el componente catalítico de amina (b), los reactivos formadores de espuma (c). El proceso de la invención puede implicar así combinar solo el componente de polioliol (a), el componente catalítico de amina (b) y los reactivos formadores de espuma (c) para obtener la espuma de poliuretano.
- En general, el proceso o uso de la invención puede implicar combinar el componente de polioliol (a), el componente catalítico de amina (b) y los reactivos formadores de espuma (c) de cualquier manera adecuada para obtener la espuma de poliuretano.
- En una realización, el proceso comprende agitar el componente de polioliol (a), el componente catalítico de amina (b) y los reactivos formadores de espuma (c) excepto el poliisocianato juntos durante un período de al menos 1 minuto; y añadir el poliisocianato bajo agitación.
- En una realización, el tiempo de aumento completo (FRT, medido como el tiempo desde el inicio de la adición/mezcla de isocianato aromático hasta el final del aumento de espuma) no es mayor que 360 segundos, en particular no mayor que 250 segundos, tal como no mayor que 240 segundos.
- En una realización, el proceso comprende formar la espuma en un artículo conformado antes de que fragüe por completo. Adecuadamente, formar la espuma puede comprender verter el componente de polioliol (a), el componente catalítico de amina (b) y los reactivos formadores de espuma (c) en un molde antes de que se complete la gelificación.
- La espuma formada u obtenible por el proceso, sistema de reacción o uso de la invención puede ser ventajosamente una espuma viscoelástica.

En una realización, la espuma tiene una densidad en el intervalo de 25 a 500, en particular en el intervalo de 25 a 150.

En una realización, la espuma tiene una porosidad (medida según ASTM D3574 - Ensayo G) en el intervalo de 2 a 200 litros por minuto, en particular de 10 a 150 litros por minuto, tal como en el intervalo de 40 a 80 litros por minuto

5 En una realización, la espuma tiene una desviación de la carga de compresión (CLD, medida según DIN 53577/ISO 3386) en el intervalo de 0,5 a 20 kPa, en particular 1 a 10 kPa, tal como en el intervalo de 2 a 5 kPa.

En una realización, la espuma tiene una elasticidad (medida según ASTM D3574 - Ensayo H) en el intervalo de 1 a 40%, en particular 2 a 25%, tal como en el intervalo de 5 a 15%.

En una realización, la espuma tiene un tiempo de recuperación de 4,5 s (s) (medido según ASTM D3574 - Ensayo M) en el intervalo de 1 a 40, en particular de 2 a 30, tal como en el intervalo de 5 a 25.

10 En una realización, la espuma es una espuma resistente a la llama que pasa un estándar de resistencia a la llama, por ejemplo, BS 5852, Parte 2, Crib 5 o Cal 117 Sección A - Parte 1.

15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprende" y "contiene" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprenden", significa "que incluye pero no se limita a", y no excluye otros restos, aditivos, componentes, enteros o etapas. Además, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera lo contrario: en particular, donde se usa el artículo indefinido, la memoria descriptiva debe entenderse como que contempla la pluralidad y la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

20 Los rasgos preferidos de cada aspecto de la invención pueden ser como se describen en relación con cualquiera de los otros aspectos. Otros rasgos de la invención serán evidentes a partir de los siguientes ejemplos. En términos generales, la invención se extiende a cualquier novedad, o cualquier combinación novedosa, de los rasgos descritos en esta memoria descriptiva (que incluye cualesquiera reivindicaciones y dibujos adjuntos). Por lo tanto, los rasgos, números enteros, características, compuestos, grupos o restos químicos descritos junto con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención deben entenderse que son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en la presente memoria, a menos que sea incompatible con ellos. Además, a menos que se indique lo contrario, cualquier rasgo descrito en la presente memoria puede ser reemplazado por un rasgo alternativo que sirva para el mismo propósito o similar.

25 Cuando se citan los límites superior e inferior para una propiedad, también puede implicar un intervalo de valores definidos por una combinación de cualquiera de los límites superiores con cualquiera de los límites inferiores.

30 En esta memoria descriptiva, las referencias a las propiedades de los componentes son -a menos que se indique lo contrario- a las propiedades medidas en condiciones ambientales, es decir, a presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 23 °C.

La presente invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos comparativos 1 a 2 y ejemplos 3 a 7

Se prepararon siete espumas de poliuretano en base a los siguientes materiales de partida:

- 35
- El polioliol A es un poli(óxido de propileno)triol, es decir, un polioliol completamente basado en PO con una funcionalidad nominal de 3,0, que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 Dalton y un valor de hidroxilo de 250 mg de KOH/g.
- 40
- El polioliol B es un polioliol polimérico que consiste en un polioliol a base de PO/EO aleatorio (contenido de EO de aproximadamente 10% p/p) con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 3000 Dalton, una funcionalidad nominal de 3,0, un valor de hidroxilo de 30 mg KOH/g de polioliol con un contenido sólido de 45% p/p de polímero de estireno-acrilonitrilo dispersado de manera estable en el mismo.
- 45
- El polioliol C es un (óxido de propileno)triol, es decir, un polioliol completamente basado en PO con una funcionalidad nominal de 3,0, que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000 Dalton y un índice de hidroxilo de 160 mg de KOH/g.
 - El catalizador A es una disolución al 70% p/p de bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol, comercialmente disponible de Momentive bajo el nombre comercial Niax (RTM) A1.
 - El catalizador B es una disolución al 33% p/p de trietilendiamina en dipropilenglicol, comercialmente disponible de Air Products and Chemicals bajo el nombre comercial Dabco (RTM) 33LV.
- 50
- El catalizador C es un catalizador de amina de acción retardada que contiene agua, entendida como una mezcla patentada de bis(dimetilaminoetil)éter y bis(dimetilaminoetil)éter bloqueados en ácido en agua con actividad comparable al catalizador A, disponible de Momentive Performance Materials bajo el nombre comercial Niax (RTM) A400.

ES 2 761 680 T3

- El catalizador D es un catalizador de amina de acción retardada que contiene agua, entendida como una mezcla patentada de trietilendiamina bloqueada con ácido y trietilendiamina en agua con una actividad comparable al catalizador B, disponible de Momentive Performance Materials bajo el nombre comercial Niax® A300.
- 5 - El agente tensioactivo A es un agente tensioactivo de organosilicona, comercialmente disponible de Momentive bajo el nombre comercial Niax (RTM) L620.
- El tensioactivo B es un tensioactivo de organosilicona, comercialmente disponible de Evonik Industries bajo el nombre comercial Tegostab (RTM) B8002.
- El tensioactivo C es un tensioactivo de organosilicona, comercialmente disponible de Evonik Industries bajo el nombre comercial Tegostab (RTM) B8155.
- 10 - El agente tensioactivo D es un agente tensioactivo de organosilicona, comercialmente disponible de Momentive bajo el nombre comercial Niax (RTM) L650.
- TCMP es tris(2-cloroisopropil) fosfato con un contenido de cloro de 33% p/p y un contenido de fósforo de 9,5% p/p.
- TDI 80 es una mezcla 80/20 p/p de los isómeros 2,4 y 2,4 de diisocianato de tolueno.
- 15 Para preparar cada una de las espumas, se procesó una mezcla 1:1 de polioles A y B en espuma de poliuretano en un intervalo de condiciones, usando las formulaciones que se muestran en la Tabla 1. Todas las cantidades están en partes en peso.

20 La melamina se mezcló previamente con poliol A y TMPC y se agitó durante 1 minuto. Se añadió poliol B y se agitó durante 1 minuto. Después se añadieron agua, dietanolamina, catalizador y tensioactivo y la mezcla se agitó durante 75 segundos. Se añadió TDI 80 y la mezcla se agitó de 10 a 15 segundos y después se vertió en la caja de formación de espuma. La espuma resultante se secó durante 24 horas, antes de cortar y acondicionar a 23 °C +/- 2 °C durante un mínimo de 18 horas.

En los ejemplos 8 y 9, el segundo poliol está formado por una mezcla de poliol A y poliol C.

Tabla 1

Componente		Formulación								
		1(*)	2(*)	3	4	5	6	7	8(*)	9(*)
Poliol A	pbw	50	50	50	50	50	50	50	30	30
Poliol B	pbw	50	50	50	50	50	50	50	40	40
Poliol C	pbw	0	0	0	0	0	0	0	30	30
Agua	pphp	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2	2	2	2
DEOA	pphp	0,08	0,12	0,08	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Catalizador A	pphp	0,18	0,18	0,2	0,2	0	0	0	0	0
Catalizador B	pphp	0,36	0,36	0	0,9	0,72	0,72	0,72	0,65	0,65
Catalizador C	pphp	0	0	0	0	0,18	0,18	0,18	0,16	0,16
Catalizador D	pphp	0	0	0,9	0	0	0	0	0	0
Tensioactivo A	pphp	0,3	0,3	0,2	0,2	0	0	0	0	0
Tensioactivo B	pphp	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0
Tensioactivo C	pphp	0	0	0	0	0	0,28	0	0	0
Tensioactivo D	pphp	0	0	0	0	0,28	0	0,25	1,0	1,25
Melamina	pphp	40	40	40	40	40	40	40	40	40
TMCP	pphp	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TDI 80	Índice	88	88	88	88	88	88	88	88	88

DEOA = dietanolamina
 pbw = partes en peso
 pphp = partes por cien de poliol
 Cada una de las espumas resultantes se analizó y se sometió a ensayos para determinar el intervalo de propiedades como se muestra en la Tabla 2.
 (*) = no según la invención

ES 2 761 680 T3

El tiempo de aumento completo se determinó midiendo el tiempo que tardó la espuma en alcanzar la altura/volumen máximos durante la reacción de formación de espuma.

La densidad de la espuma se calculó midiendo el peso de un cubo de espuma de 10 cm X 10 cm X 5 cm.

- 5 La porosidad se determinó usando un probador de porosidad de espuma IDM usando ASTM D3574 - Ensayo G, en el que se coloca una muestra de espuma de 50 mm x 50 mm x 25 mm en una cavidad de la cámara de vacío y se aplica una presión de aire diferencial constante automática (125 Pa). Las lecturas del volumen de aire se registran en litros/min.

La deflexión de la carga de compresión (CLD) se determinó midiendo la fuerza requerida para comprimir un cubo de espuma de 10 cm X 10 cm X 5 cm en un 40% utilizando el método de ensayo DIN 53577/ISO 3386.

- 10 La elasticidad se determinó dejando caer un cojinete de bolas de acero de 16 mm de diámetro sobre un cubo de espuma de 10 cm X 10 cm X 5 cm y midiendo la altura porcentual que el cojinete de bolas rebotó ASTM D3574 - Ensayo H.

El tiempo de recuperación se determinó utilizando ASTM D3574 - Ensayo M con muestras de espuma de dimensiones 10 cm X 10 cm X 5 cm, más pequeñas que las mencionadas en el método de ensayo.

- 15 La resistencia a la llama se determinó mediante el ensayo BS 5852, Parte 2, Crib 5. En general, una muestra pasó el ensayo si la pérdida de peso de la espuma (debido a la combustión) no fue mayor de 60 g y el tiempo de autoextinción (cuando se detiene la salida humo/incandescencia) no fue mayor de 10 min.

Tabla 2

	Espuma								
	1(*)	2(*)	3	4	5	6	7	8(*)	9(*)
Tiempo de aumento completo (s)	404	390	226	215	178	186	157	220	227
Densidad (Kg/m ³)	62	69	58	69	52	51	52	50,6	51,6
Porosidad (litro/min)	58	46	69	21	50	60	43	26	23
CLD @ 40% (kPa)	0	0	3,0	2,9	2,5	2,3	2,9	4,1	4,4
Elasticidad (%)	0	0	9	8	9	9	9	12	11
Tiempo de recuperación a 4,5 s (s)	0	0	8	13	17	16	19	9	9
Ensayo Crib-5	Falla	Falla	Falla	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
(*) = no según la invención									

- 20 En particular, las espumas de los ejemplos comparativos 1 y 2 tuvieron un tiempo de aumento superior a 350 segundos, mientras que las espumas de los ejemplos 3 a 9 tuvieron un tiempo de aumento de menos de 250 segundos.

Las espumas de los ejemplos 4 a 9 tenían además propiedades deseables de resistencia al fuego además de propiedades de espuma viscoelástica.

Ejemplo 10 (previsible)

- 25 Se determinó un componente catalítico de amina que comprende N,N-dimetilaminoetanol en lugar de trietilendiamina, con el N,N-dimetilaminoetanol que proporciona una actividad gelificante equivalente de 0,2 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de trietilendiamina.

- 30 Con referencia a "Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines", Roger van Maris et al, Journal of Cellular Plastics, Volumen 41 - Julio de 2005, 305, en particular la Tabla 1 de la misma, se encontró que la actividad gelificante de trietilendiamina era 10,9 (x10), mientras que se encontró que la actividad gelificante de N,N-dimetilaminoetanol era 2,91 (x10). Sobre esta base, la cantidad de N,N-dimetilaminoetanol que proporciona una actividad gelificante equivalente de 0,2 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de trietilendiamina se calculó para ser de 0,75 a 2,25 pphp.

- 35 Por consiguiente, se prevé que un componente catalítico de amina adecuado pueda consistir en el intervalo de 0,75 a 2,25 pphp de dimetilaminoetanol o una forma de acción retardada del mismo, opcionalmente en combinación con el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo.

Las realizaciones particulares de dicho componente equivalentes a las realizaciones que comprenden trietilendiamina, por ejemplo, como se describe anteriormente, pueden deducirse fácilmente mediante cálculo y también se prevén.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar una espuma de poliuretano, comprendiendo el proceso combinar, a un índice de isocianato de 120 como máximo:
- 5 (a) un componente de polioliol que comprende, por cien partes en peso: (i) de 10 a 70 partes en peso de un primer polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 12000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6; y (ii) de 90 a 30 partes en peso de un segundo polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1500 Dalton, una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6 y un valor de hidroxilo en el intervalo de 100 a 600 mg de KOH/g;
- (b) un componente catalítico de amina que consiste en:
- 10 (i) en el intervalo de 0,23 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; o
- 15 (ii) una cantidad de una o más aminas terciarias, seleccionadas de N,N,N',N'-tetrametil hexametildiamina; N,N-dimetil ciclohexilamina; N-(2-dimetilaminoetil)-N'-metilpiperanzado; N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina; bis(2-dimetilaminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetoxietanol; N,N-dimetilaminoetanol; y N,N,N'-trimetilaminoetil etanolamina, o formas de acción retardada de los mismos que tienen una actividad catalítica de gelificación y/o soplado, como se determina según la descripción, equivalente a una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; y
- 20 (c) reactivos formadores de espuma que comprenden un poliisocianato aromático, para obtener la espuma de poliuretano.
2. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la cantidad de trietilendiamina y/o forma de acción retardada de trietilendiamina en (i) es como máximo 0,4 pphp.
- 25 3. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la cantidad de bis(dimetilaminoetil)éter y/o la forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter en (i) es al menos 0,10 pphp.
4. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la cantidad de bis(dimetilaminoetil)éter y/o la forma de acción retardada de bis(dimetilaminoetil)éter en (i) es como máximo 0,14 pphp.
- 30 5. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente catalítico de amina consiste en el intervalo de 0,75 a 2,25 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp) de N,N-dimetilaminoetanol o una forma de acción retardada del mismo, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo.
6. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el tiempo de aumento completo, medido según la descripción, no es mayor de 250 segundos.
- 35 7. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el primer polioliol es un polioliol polimérico que tiene un polímero sólido dispersado establemente en el mismo.
8. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente de polioliol comprende, por cien partes en peso: (i) de 30 a 70 partes en peso de dicho primer polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2500 a 4000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2,5 a 4; y (ii) de 70 a 30 partes en peso de dicho segundo polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1100 Dalton, una funcionalidad en el intervalo de 2,5 a 4 y un valor de hidroxilo en el intervalo de 150 a 300 mg de KOH/g.
- 40 9. Una espuma obtenible por el proceso de cualquier reivindicación precedente.
10. La espuma o proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la espuma es una espuma viscoelástica.
11. La espuma o proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la espuma tiene una elasticidad, medida según ASTM D3574 - Ensayo H, en el intervalo de 5 a 15%.
- 45 12. La espuma o proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la espuma tiene un tiempo de recuperación de 4,5 s (s), medido según ASTM D3574 - Ensayo M, en el intervalo de 5 a 25.
13. Uso de un componente catalítico de amina que consiste en:
- (i) una combinación en el intervalo de 0,23 a 0,6 partes por cien partes en peso de componente de polioliol (pphp)

de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo; o

5 (ii) una cantidad de una o más aminas terciarias, seleccionadas de N,N,N',N'-tetrametil hexametilendiamina; N,N-dimetil ciclohexilamina; N-(2-dimetilaminoetil)-N'-metilpiperanzina; N,N,N',N'-tetrametiletetilendiamina; N,N,N',N',N'-pentametildietilentriamina; bis(2-dimetilaminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetoxietanol; N,N-dimetilaminoetanol; y N,N,N'-trimetilaminoetil etanolamina, o formas acción retardada de los mismos que tienen una actividad catalítica de gelificación y/o soplado, como se determina según la descripción, equivalente a una combinación en el intervalo de 0,2 a 0,6 pphp de trietilendiamina o una forma de acción retardada de la misma, y opcionalmente en el intervalo de 0,05 a 0,20 pphp de bis(dimetilaminoetil)éter o una forma de acción retardada del mismo;

10 (iii) en un proceso de fabricación de una espuma de poliuretano, comprendiendo el proceso combinar, a un índice de isocianato de 120 como máximo:

15 (a) un componente de polioli que comprende, por cien partes en peso: (i) de 10 a 70 partes en peso de un primer polioli que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 12000 Dalton, y una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6; y (ii) de 90 a 30 partes en peso de un segundo polioli que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 1500 Dalton, una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6, y un valor de hidroxilo en el intervalo de 100 a 600 mg de KOH/g;

(b) dicho componente catalítico de amina; y

(c) reactivos formadores de espuma que comprenden un poliisocianato aromático,

20 (d) para obtener la espuma de poliuretano,

(e) con el fin de contrarrestar la formación de diamina aromática en la espuma de poliuretano y/o reducir el tiempo de aumento completo.