

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 223**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2014 PCT/US2014/055266**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15038829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014 E 14767279 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3044245**

54 Título: **Espumas viscoelásticas basadas Polioli de PIPA**

30 Prioridad:

13.09.2013 US 201361877290 P

13.09.2013 US 201361877287 P

26.06.2014 US 201462017735 P

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

08.06.2020

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

CASATI, FRANCOIS;

LORA LAMIA, ALBERTO;

HUNTER, DALE;

AMICI-KROUUTOLOVA, IRENA;

COOKSON, PAUL A. y

DELK, VAN M. JR.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 223 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

Espumas viscoelásticas basadas Polioli de PIPA

La presente invención se refiere a la producción de una espuma viscoelástica de poliuretano.

5 Existe una clase de espumas de poliuretano conocidas como espumas viscoelásticas (VE). Se caracterizan por tener valores de resiliencia por debajo de un 15 % y por recuperar lentamente una vez que se comprimen. Estas propiedades distinguen las espumas VE de HR (Alta Resiliencia) y las espumas convencionales flexibles de poliuretano, que tienen una resiliencia mucho mayor y que se recuperan casi inmediatamente después de la compresión. Estas espumas viscoelásticas en ocasiones se comercializan como espuma con "memoria". Cada vez más, se usan en almohadas y colchones, donde el carácter viscoelástico de la espuma confiere una sensación que
10 los consumidores perciben como altamente cómoda. También se usan en aplicaciones acústicas para reducir NVH (ruido, vibración y aspereza) y en diversas aplicaciones tales como tapones para oídos en los cuales una recuperación lenta resulta ventajosa.

15 Como las espumas convencionales flexibles de poliuretano y HR, las espumas VE se forman en una reacción de un poliisocianato con uno o más compuestos de polialcohol (poliol) y agua. El agua desempeña una función importante. Reacciona con grupos isocianato para generar dióxido de carbono, que actúa como gas de soplado.

Aunque los materiales de partida en cada caso pertenecen a amplias clases similares (poliisocianatos y polioles en cada caso, junto con agua), los materiales de partida difieren en sus especificidades, de formas muy importantes. Las espumas HR y convencionales flexibles de poliuretano se forman principalmente a partir de poli(polioles de éter) que tienen pesos equivalentes de hidroxilo de 1000 a 2000, mientras que las espumas VE se forman principalmente
20 a partir de polioles que tienen pesos equivalentes que son típicamente de 230 a 350, combinadas con polioles de peso equivalente más elevado para producir un polímero con una temperatura de transición vítrea (T_g) por encima de -20 °C y hasta 50 °C. Estas diferencias tienen un marcado efecto sobre el modo en que estos sistemas reaccionan y experimentan curado. En los sistemas de espuma convencional, la relación molar de agua con respecto a poli(poliol de éter) es bastante elevada, siendo 6-12 un valor de relación típica. Cada molécula de poli(poliol de éter), por tanto, debe competir con un gran número de moles de agua ya que ambos buscan los grupos isocianato para la reacción. En los sistemas de espuma VE, la relación molar de agua de los polioles es mucho menor – más típicamente dentro del intervalo de 1 a 3. La menor cantidad de agua hace que los sistemas de reacción sean susceptibles a problemas de procesamiento principales tales como expansión incompleta, sedimentación, abultamiento o incluso colapso de la espuma. Mientras que los sistemas de espuma HR y convencional son bastante
30 robustos, los sistemas VE son muy sensibles al tipo y niveles de tensioactivo y catalizadores, así como también a los pequeños cambios en los propios reaccionantes y las condiciones de reacción (especialmente la temperatura).

Otro problema con las espumas de VE es el de la apertura de célula. El menor peso molecular de los polioles usados conduce a una estructura polimérica altamente reticulada que, a su vez, tiende a formar células cerradas. Cuando la espuma se enfría, los gases de la célula se contraen, formando presiones intracelulares subatmosféricas.
35 La red polimérica y la densidad de espuma no son suficientes para soportar la espuma bajo la presión de la atmósfera, y por ello existe tendencia a la contracción. Además, una espuma compacta (de células altamente cerradas) afecta negativamente a las percepciones de comodidad de la espuma.

En ocasiones, se añaden materiales a las formulaciones de espuma para contribuir a abrir las células. Un tipo de agente de apertura de célula es un polioli polimérico, que es una dispersión de pequeñas partículas poliméricas en un polioli. Durante la formación de espuma, las pequeñas partículas poliméricas contribuyen a romper las ventanas celulares, lo cual abre las células y reduce la contracción. Las partículas poliméricas también tienden a aumentar la capacidad portante de la espuma, lo cual resulta indeseable para las espumas VE.

Los polioles poliméricos se han usado únicamente con moderación en formulaciones de espuma viscoelástica. Se describe su uso en formulaciones de espuma VE, por ejemplo, en los documentos US 7.947.756, US 8.318.823, US 2009-0306237 y WO 2013-045336. En cada uno de estos se mencionan diversos tipos de polioles poliméricos, que se clasifican de acuerdo con la naturaleza de las partículas poliméricas dispersadas. En los tipos SAN, las partículas dispersadas son polímeros de estireno y acrilonitrilo. Otros tipos son las denominadas dispersiones "PHD" o poliurea, dispersiones de polihidrazida. Otro tipo mencionado son los denominados polioles "PIPA", en los cuales las partículas poliméricas dispersadas son poliuretano y poliuretano-urea.

50 Los polioles PIPA difieren de los tipos SAN en al menos un aspecto muy importante. Mientras que las partículas SAN están esencialmente desprovistas de sitios reactivos, las partículas PIPA transportan números importantes de grupos funcionales que reaccionan fácilmente con componentes de isocianato de la formulación de espuma. De este modo, las propias partículas PIPA participan en la reacción de curado de una forma diferente a como lo hacen las partículas SAN. Por tanto, aunque se presente cierto trabajo experimental que implique los tipos SAN en las referencias mencionadas anteriormente (con respecto a un intervalo limitado de formulaciones), el rendimiento de los polioles PIPA, o las condiciones en las que se pueden emplear satisfactoriamente en las formulaciones de espuma VE, siguen siendo desconocidos.
55

La invención es un método de preparación de una espuma viscoelástica, que comprende combinar al menos un

poliisocianato orgánico con agua y una mezcla de polioles con un índice de isocianato de 60 a 150 para formar una mezcla de reacción y curar la mezcla de reacción para formar una espuma de poliuretano-urea que tiene una densidad de espuma de 30 a 120 kg/m³, una resiliencia menor de un 15 % y un tiempo de recuperación de al menos 3 segundos, en el que la mezcla de polioles incluye:

5 Poliol A: al menos una dispersión de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea en un poliol portador, en la que el poliol portador tiene un peso molecular promedio de 600 a 5000 y un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula, las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea constituyen de un 2 a un 50 por ciento en peso de la dispersión y la dispersión tiene un número de hidroxilo de al menos 40; y

10 Poliol B: al menos un poliol que es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero de un 20 a un 99,9 % en peso de óxido de propileno y de un 0,1 a un 80 % en peso de óxido de etileno, tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400;

y además en el que los Polioles A y B juntos constituyen al menos un 75 por ciento en peso de todos los materiales reactivos con isocianato diferentes de agua en la mezcla de reacción y la mezcla de polioles contiene al menos un 1 por ciento en peso de las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea,

15 en el que el tiempo de recuperación se mide usando ASTM D6374-08 Ensayo M, modificado por que el pie de indentación se pone en contacto con una precarga de 1 N para determinar el espesor inicial de la muestra de ensayo, midiéndose el tiempo hasta que la recuperación de la espuma aplica una fuerza de 4,5 N contra el dispositivo de indentación o, si la espuma es demasiado blanda para recuperarse de forma suficiente para aplicar una fuerza de 4,5 N, entonces se mide el tiempo hasta que la forma de recuperación aplica una fuerza de
20 únicamente 1,0 N.

Sorprendentemente, el material de Poliol A (en ocasiones denominado en la presente memoria "poliol PIPA") se puede incluir en la mezcla de reacción sin provocar dificultades de procesado, a pesar del efecto impredecible de la presencia de grupos reactivos sobre las partículas dispersadas. Se forma una espuma viscoelástica de buena calidad, incluso en los procesos de espuma VE de esponjado continuo en bloques, que son notablemente
25 susceptibles de pequeños cambios en las formulaciones y condiciones de formación de espuma. Otro efecto beneficioso y sorprendente es que determinados atributos importantes de la espuma VE mejoran. En particular, la espuma tiene más células abiertas, como viene indicado por medio de las mediciones de flujo de aire, en comparación a cuando se usa un poliol copolimérico de tipo SAN en lugar del poliol PIPA (en niveles de sólidos comparables). Esto resulta bastante sorprendente a la vista de que cabría esperar que los grupos reactivos sobre las
30 partículas aumenten de forma adicional la reticulación polimérica y, si los hubiera, produjeran una espuma "más compacta" con células más cerradas, menor flujo de aire y mayor tendencia a la contracción. Además, las espumas VE de la invención típicamente exhiben tiempos de recuperación más prolongados que cuando se usa un copolímero de tipo SAN. Esto es otro descubrimiento sorprendente debido a que el uso del poliol PIPA reduce el efecto neumático de la espuma VE mediante apertura de estructura celular. Los tiempos de recuperación más
35 prolongados son atributos muy beneficiosos de las espumas VE, ya que contribuyen a una mayor percepción de la comodidad en camas y otras aplicaciones y contribuyen a amortiguamiento acústico.

Otra ventaja es que se reducen los VOC, en comparación con el caso de que la espuma se produzca con un poliol polimérico de tipo SAN en lugar de un poliol PIPA.

40 El compuesto de poliisocianato usado para preparar la espuma VE puede tener un peso equivalente de isocianato de hasta 300, por ejemplo. El peso equivalente de isocianato puede ser de hasta 250, hasta 175 y en algunas realizaciones es de 50 a 175. Si se usa una mezcla de compuestos de poliisocianato, estos pesos equivalentes aplican con respecto a la mezcla; los compuestos de poliisocianato individuales en dicha mezcla puede tener pesos equivalentes de isocianato por encima, del mismo orden o por debajo de estos intervalos.

45 Los ejemplos útiles de poliisocianatos incluyen diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, 1,5-diisocianato de naftileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluyendo isómeros cis- y/o trans), 2,4-diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 2,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-
50 bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano, triisocianato de 4,4',4"-trifenil metano, poli(polifenilisocianato de metileno) (PMDI), 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferentemente, el poliisocianato es 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, PMDI, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno o mezclas de los mismos. Genéricamente, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano y mezclas de los
55 mismos referidos como MDI, y todos ellos se pueden usar. "MDI polimérico", que es una mezcla de PMDI y MDI, se puede usar. También se pueden usar 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno y mezclas de los mismos, genéricamente denominados TDI.

Para preparar la espuma VE, se combina(n) el(los) compuesto(s) de poliisocianato con agua y una mezcla de poliol

- con un índice de isocianato de 60 a 150 para formar una mezcla de reacción. El índice de isocianato hace referencia a 100 veces la relación de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato proporcionada por los materiales de partida (es decir, antes del consumo de cualquiera de esos grupos en la reacción de curado que forma la espuma). Un índice de isocianato preferido es de 60 a 120 y un índice más preferido es de 70 a 100. El agua y los diversos polioles que forman la mezcla de polioles se pueden mezclar todos de forma conjunta antes de la combinación con el poliisocianato. Alternativamente, se pueden combinar con el poliisocianato de forma individual (es decir, como corrientes por separado) o se pueden formar para dar lugar a submezclas que posteriormente se combinan con el poliisocianato. Debido a la velocidad de la reacción de curado, es preferible combinar el agua y los polioles con el poliisocianato simultáneamente o casi simultáneamente (tal como en 5 segundos).
- 5 El poliisocianato, agua y la mezcla de polioles preferentemente se combinan usando un aparato de mezcla de cabecera u otro aparato que cree una mezcla homogénea de estos componentes (así como también otros componentes en la mezcla de reacción como se describe a continuación).
- 10 Generalmente, la cantidad de agua se expresa en términos de partes en peso por cada 100 partes en peso de la mezcla polimérica. Una cantidad apropiada es de 0,5 a 6 partes, y una cantidad más apropiada es de 1 a 3,5 partes, por cada 100 partes en peso de la mezcla de polioles. Una cantidad especialmente preferida es de 1,25 a 2,5 partes, por cada 100 partes en peso de la mezcla de polioles.
- 15 La mezcla de polioles incluye un poliol PIPA, en ocasiones identificado en la presente memoria como Poliol A. La cantidad de Poliol A, como es el caso del resto de polioles, está basada en el peso combinado de todos los materiales reactivos con isocianato proporcionados a la mezcla de reacción, excepto el agua (cuya cantidad se especifica por separado). La cantidad del Poliol A es suficiente para proporcionar a la mezcla de polioles al menos 1 por ciento en peso de las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea. Preferentemente, la mezcla de polioles contiene al menos un 2 por ciento en peso de las partículas dispersadas, y puede contener hasta un 25 por ciento en peso, hasta un 20 por ciento en peso o hasta un 10 por ciento en peso de las mismas.
- 20 En algunas realizaciones, la mezcla de polioles contiene de un 3 a un 60 por ciento en peso de Poliol A. Una cantidad preferida es de un 5 a un 25 % en peso, y aún más preferida la cantidad es de un 5 a un 20 % en peso. En algunas realizaciones, la mezcla de polioles incluye de un 5 a un 15 por ciento en peso o de un 5 a un 20 % en peso del(de los) poliol(es) PIPA.
- 25 El poliol PIPA (Poliol A) es al menos una dispersión de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea en el poliol portador. El poliol portador forma una fase continua en la cual se dispersan las partículas de poliuretano y poliuretano-urea. El poliol portador tiene un peso molecular promedio de 600 a 5000 y un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula. El poliol portador puede tener, por ejemplo, un peso molecular promedio de 700 a 1200, de 1200 a 2000 o de 2000 a 4000. El poliol portador puede tener un peso equivalente de hidroxilo promedio de 250 a 1500, de 350 a 1250 o de 500 a 1000. Preferentemente contiene, en promedio, de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4 y aún más preferentemente de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula. El poliol portador puede ser una mezcla de dos o más polioles, en cuyo caso los valores anteriores que pertenecen al peso molecular, peso equivalente y funcionalidad resultan aplicables con respecto a la mezcla.
- 30 El(los) poliol(es) portador(es) puede(n) ser, por ejemplo, un poliéter, un poliéster, un policarbonato, un polímero de butadieno, un poliol de acrilato u otro tipo. Se prefieren los poli(polioles de éter), en particular los homopolímeros de óxido de propileno y los copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno.
- 35 Los grupos hidroxilo sobre el poliol portador pueden ser grupo hidroxilos primarios o secundarios. En algunas realizaciones, al menos un 50 %, al menos un 75 %, o al menos un 85 % de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios. En otras realizaciones, de un 50 a un 100 % de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios.
- 40 Las partículas de poliuretano y poliuretano-urea se pueden producir por medio de polimerización in situ de un compuesto de poliisocianato con un poliol de bajo peso molecular, aminoalcohol, amina o compuesto de hidrazida en presencia de un poliol portador. Dichos métodos in situ para la producción de poliol PIPA se conocen bien y se describen por ejemplo, en los documentos US 4.293.470, US 4.305.857, US 4.374.209, US 4.438.252, US 4.497.913, US 4.518.778, US 4.554.306, US 5.488.085, US 6.681.783, US2006-0058410, WO 94/20558, WO 2012/154820, WO 2012-154831, US N°. Solicitud Provisional 61/877.287 (presentado el 13 de septiembre de 2013), y US N°. Solicitud Provisional 61/877.290 (presentado el 13 de septiembre de 2013).
- 45 En dicho proceso de dispersión in situ, el poliisocianato y el poliol de bajo peso molecular, aminoalcohol, amina o compuesto de hidrazida se dispersan en el poliol portador en condiciones tales que los grupos poliisocianato reaccionen con el poliol de bajo peso molecular, aminoalcohol, amina o compuesto de hidrazida para formar las partículas. Una parte de los grupos poliisocianato pueden reaccionar con los grupos hidroxilo en el poliol portador, en cuyo caso tiene lugar cierto injertado de las partículas de poliuretano o poliuretano-urea.
- 50 El poliisocianato usado para preparar el poliol PIPA puede ser cualquiera de los descritos con anterioridad. El poliol, aminoalcohol, amina o hidrazida de bajo peso molecular preferentemente tiene un promedio de 2 a 6 grupos reactivos con isocianato, y un peso equivalente promedio por grupo isocianato de hasta 150, preferentemente hasta 100 y más preferentemente hasta 75. Si se usa una mezcla de dos o más de dichos compuestos, los valores
- 55

anteriores resultan aplicables con respecto a la mezcla. El poliol de bajo peso molecular en algunas realizaciones contiene 2 o más grupos hidroxilo y no contiene hidrógenos de amina. Puede ser iniciado por amina. Trietanolamina es un poliol de bajo peso molecular especialmente preferido. El aminoalcohol tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un hidrógeno de amina. Los ejemplos de aminoalcoholes incluyen dietanol amina, monoetanol amina, diisopropanol amina, monoisopropanol amina y otras mono- y dialcanol aminas.

El poliol, monoalcohol, amina o hidrazida de bajo peso molecular se puede usar en un pequeño exceso para proporcionar grupos hidroxilo y/o amino a las partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea. Incluso cuando está presente el poliisocianato en cantidades estequiométricas o incluso un pequeño exceso, el impedimento estérico puede evitar la reacción completa, lo que conduce a la presencia de grupos amino y/o hidroxilo residuales en las partículas dispersadas.

El polímero PIPA se puede formar llevando a cabo la reacción en presencia de uno o más estabilizadores que, en el producto terminado, contribuyen a reducir la presencia de deposición y, de ese modo, aumentan la estabilidad de almacenamiento del producto de poliol PIPA. El estabilizador se puede producir durante la reacción de formación de PIPA, o puede ser un material formado con carácter previo. En algunos casos, el estabilizador es un poliéter que es soluble en el poliol portador. Dicho poliéter puede tener al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8000. El poliéter puede contener grupos reactivos a través de los cuales las partículas de PIPA se unen durante o después de la reacción de formación de PIPA. Los ejemplos de dichos estabilizadores incluyen poliéteres con terminación de isocianato y poliéteres con terminación de grupos de alcanolamina (tales como $-N-(CRH-CH_2OH)_x$ (en los que R es hidrógeno o alquilo inferior, especialmente hidrógeno o metilo, y x es 1 o 2). Los estabilizadores de esos tipos se describen, por ejemplo, en el documento US 4.305.857 y la Solicitud Provisional de Patente US N.º. 61/817.290, presentada el 13 de septiembre de 2013. Otros tipos de estabilizadores útiles incluyen diversos tensoactivos de silicona. El estabilizador puede constituir, por ejemplo, de un 0,1 a un 10 % del peso total del poliol PIPA.

También puede estar presente agua en la reacción de formación de PIPA. Una cantidad apropiada es de un 0 a un 30, preferentemente de un 0 a un 2, por ciento en peso del peso total de los materiales de partida que incluyen el peso del(de los) poliol(es) portador(es), cualquier(cualesquiera) estabilizador(es) de los reaccionantes de formación de PIPA.

Las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea constituyen de un 2 a un 50 por ciento en peso de la dispersión. Pueden constituir de un 5 a un 50, de un 5 a un 30, de un 5 a un 25, de un 10 a un 25 o de un 10 a un 20 % en peso de la dispersión. En caso de una dispersión in situ, el peso de las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea es un peso calculado, igual al peso combinado de (a) el(los) poliisocianato(s) introducido(s) en el proceso de formación de PIPA, (b) los polioles, aminoalcoholes, aminas y/o hidrazidas de bajo peso molecular introducidos en el proceso de formación de PIPA, (c) cualesquiera partículas seminales introducidas en el proceso de formación de PIPA y (d) cualesquiera poliisocianatos usados para producir un estabilizador con terminación de isocianato que se introduce en el proceso de formación de PIPA. En el caso de (d), el peso de los poliisocianatos usados en la preparación del estabilizador se toma como el peso del estabilizador multiplicado por el porcentaje en peso de compuestos de poliisocianato usados en la reacción de formación de estabilizador.

Las partículas dispersadas de PIPA pueden tener diámetros dentro del intervalo de 0,05 μm a 20 μm . Al menos un 95 % en peso de las partículas de PIPA preferentemente se encuentra dentro del intervalo de tamaños de partícula. Al menos un 90 % en peso de las partículas de PIPA pueden ser más pequeñas que 10 μm o más pequeñas que 5 μm .

La dispersión tiene un número de hidroxilo de al menos 40. Preferentemente, tiene un número de hidroxilo de al menos 50. El número de hidroxilo puede ser tan elevado como 300, tan elevado como 200, o tan elevado como 100. En algunas realizaciones, las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea contienen grupos hidroxilo. En tales casos, el número de hidroxilo de la dispersión puede ser mayor que el del poliol portador en sí mismo. El número de hidroxilo de la dispersión puede ser, por ejemplo, de 1,25 a 5 veces, o de 1,25 a 2,5 veces, el del poliol portador en sí mismo. Esto es una diferencia significativa con respecto a los polioles copoliméricos de tipo SAN, en los cuales las partículas dispersadas no contienen grupos reactivos y por ese motivo el número de hidroxilo de la dispersión SAN siempre es menor que el del poliol portador en sí mismo.

En determinadas realizaciones, el poliol PIPA es una dispersión de un 10 a un 25 % en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea en el poliol portador (o una mezcla del mismo), presentando el poliol portador o la mezcla un peso promedio equivalente de hidroxilo de 200 a 400, teóricamente contiene de 2 a 4, preferentemente 3, grupos hidroxilo/molécula y contiene al menos un 75 % de grupos hidroxilo secundarios. Las partículas poliméricas dispersadas en tal caso pueden ser un producto de reacción de trietanolamina, diisocianato de tolueno y opcionalmente agua. La reacción de formación de PIPA en estas realizaciones específicas se puede llevar a cabo en presencia de un poliol de PIPA formado previamente en la cual la fase dispersada funciona como partículas seminales.

En otras realizaciones específicas, el poliol PIPA es una dispersión de un 10 a un 25 % en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea en un poliol portador (o una mezcla de los mismos), presentando el

poliol portador o la mezcla un peso promedio de equivalente de hidroxilo de 401 a 1200, nominalmente contiene de 2 a 4, preferentemente 3, grupos hidroxilo/molécula y contiene al menos un 75 % de grupos hidroxilo secundarios. Las partículas poliméricas dispersadas en tal caso pueden ser un producto de reacción de trietanolamina, diisocianato de tolueno y opcionalmente agua. La reacción de formación de PIPA en estas realizaciones específicas se puede llevar a cabo en presencia de un poliol PIPA previamente formado en el que la fase dispersada funciona como partículas seminales.

En otras realizaciones específicas, el poliol PIPA es una dispersión de un 10 a un 25 % en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea en un poliol portador (o una mezcla de los mismos), presentando el poliol portador o la mezcla un peso promedio de equivalente de hidroxilo de 100 a 2500, nominalmente contiene de 2 a 4, preferentemente 3, grupos hidroxilo/molécula. En dichas realizaciones, el poliol PIPA puede contener de un 0 a un 100 % de grupos hidroxilo primarios y, en algunas realizaciones, contiene al menos un 50 % de grupos hidroxilo primarios. Las partículas poliméricas dispersadas en tal caso pueden ser un producto de reacción de trietanolamina, diisocianato de tolueno y opcionalmente agua. La reacción de formación de PIPA en estas realizaciones específicas se puede llevar a cabo en presencia de un poliol PIPA previamente formado en el que la fase dispersada funciona como partículas seminales.

La mezcla de poliol además contiene al menos un poliol que es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero de un 20 a un 99,9 % en peso de óxido de propileno y de un 0,1 a un 80 % en peso de óxido de etileno, tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400. Este poliol, en ocasiones, se denomina en la presente memoria Poliol B. El Poliol B puede ser un material individual o una mezcla de dos o más materiales, en cuyo caso los valores anteriores resultan aplicables a la mezcla. Los porcentajes en peso de óxido de propileno y óxido de etileno hacen referencia a los pesos combinados de los respectivos óxidos polimerizados para preparar el poliol. En algunas realizaciones, el Poliol B constituye de un 40 a un 85 % en peso, preferentemente de un 45 a un 85 % en peso, de la mezcla de polioles.

En algunas realizaciones, el Poliol B puede ser una mezcla de Polioles B1 y B2, en la que el Poliol B1 es al menos un poliol que es un copolímero de un 50 a un 80 % en peso de óxido de etileno y, consecuentemente, de un 50 a un 20 % en peso de óxido de propileno, tiene de 2,5 a 3,5 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400, preferentemente de 300 a 400 y el Poliol B2 es al menos un poliol que es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero de más de un 80 % en peso de óxido de propileno y menos de un 20 % en peso de óxido de etileno, tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400. En dichas realizaciones, el Poliol B1 puede constituir de un 30 a un 60 % en peso de la mezcla de polioles y el Poliol B2 puede constituir de un 10 a un 25 % en peso de la mezcla de polioles.

Los Polioles A y B juntos constituyen al menos un 75 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso de todos los materiales reactivos con isocianato diferentes de agua en la mezcla de reacción. Juntos pueden constituir hasta un 100 % en peso de los materiales reactivos con isocianato (de nuevo, a excepción de agua). Si están presentes materiales adicionales reactivos con isocianato, pueden incluir, por ejemplo, uno o más de

(a) al menos un poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo mayor de 400, que no contiene partículas poliméricas dispersadas. Este poliol (o mezcla de polioles) puede tener, por ejemplo, un peso promedio equivalente de hidroxilo de 400 a 3000, de 500 a 2000, de 800 a 1700, o de 800 a 1500, y puede tener un promedio de 2 a 8, de 2 a 4, o de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula. Dicho poliol puede ser un poli(poliole de éter) y el poli(poliole de éter) puede ser un homopolímero de óxido de propileno, un homopolímero de óxido de etileno o un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno con una relación en peso de 1:99 a 99:1, 50:99 a 99:1 o 70:30 a 99:1;

(b) al menos un compuesto reactivo con isocianato de peso equivalente bajo que tiene al menos dos grupos hidroxilo, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino primario o secundario, al menos un grupo amino primario, al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario, o al menos dos grupos amino secundarios, y tiene un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de hasta 100, en el caso de un diol y 150 en el resto de casos, preferentemente de 30 a 100 y más preferentemente de 30 a 75. Los ejemplos de estos incluyen dietanolamina, trietanolamina, dietilén glicol, etilén glicol, glicerina y 1,4-butanodiol;

(c) uno o más monoles que pueden tener un peso molecular de 30 a 5000. Dicho monol puede ser un poli(monol de éter) y dicho poli(monol de éter) puede ser un polímero o copolímero de óxido de propileno, óxido de butileno y/o óxido de etileno; y

(d) uno o más dioles que tienen un peso molecular de 101 a 1500. Dicho diol puede ser, por ejemplo, un poliéster o un poliéter. Si es un poliéter, puede ser un polímero o copolímero de óxido de propileno y/u óxido de etileno.

Preferentemente, la mezcla de reacción no contiene un poliol polimérico de tipo SAN. De este modo, se elimina una fuente de VOC (tales como estireno residual y monómeros de acrilonitrilo). Se pueden evaluar los VOC en la espuma VE, por ejemplo, por medio del método de ensayo VDA 278.

En algunas realizaciones, la mezcla de polioles contiene no más de un 2 % en peso, preferentemente no más de un 1 % en peso de aceite de ricino, y puede estar desprovista de aceite de ricino.

Preferentemente, la mezcla de reacción contiene uno o más catalizadores. El(los) catalizador(es) cataliza(n) cualquier reacción de agua-isocianato y reacción de alcohol-isocianato. Los catalizadores apropiados incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, diversos quelatos de metal, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos de metal y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los ejemplos de catalizadores que contienen metal son sales de cinc, cobalto y bismuto. Los catalizadores de mayor importancia son catalizadores de amina terciaria, amidinas cíclicas y catalizadores de estaño. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas en las que el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Con frecuencia se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

También se puede usar un catalizador de amina reactiva, tal como DMEA (dimetiletanolamina) o DMAPA (dimetilaminopropil amina) o un poliol con iniciación de amina, que actúa como poliol autocatalítico, para reducir los VOC (compuestos orgánicos volátiles).

Los catalizadores de estaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, ricinoleato de estaño y otros compuestos de estaño de fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en la que R es alquilo o arilo y n es de 0 a 18. Los carboxilatos de estaño en los cuales el grupo carboxilato tiene de 6 a 18 átomos de carbono se asocian, en ocasiones, con menores VOC en la espuma VE. Generalmente, los catalizadores de estaño se usan junto con uno o más catalizadores de amina terciaria, si es que se usan.

Típicamente, los catalizadores se usan en cantidades pequeñas, por ejemplo, cada catalizador se emplea de un 0,0015 a un 5 % en peso de poliol(es). Generalmente, los catalizadores de estaño se usan en cantidades muy pequeñas dentro de este intervalo, tal como de un 0,0015 a un 0,25 % en peso.

Resulta altamente preferido incluir un tensioactivo estabilizador de espuma en la formulación de espuma VE. El tensioactivo estabilizador de espuma contribuye a estabilizar las burbujas de gas formadas por medio del agente de soplado durante el proceso de formación de espuma hasta que el polímero experimenta curado. Comúnmente, se usa una amplia diversidad de tensioactivos de silicona en la preparación de espumas de poliuretano, para preparar espumas con los polioles poliméricos o dispersiones de la presente invención. Los ejemplos de dichos tensioactivos de silicona se encuentran comercialmente disponibles con los nombres comerciales Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Niox™ (Ge OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

Puede resultar deseable incluir un agente de soplado auxiliar en la mezcla de reacción. Dichos agentes de soplado auxiliares incluyen agentes de soplado físicos (endotérmicos) tales como diversos clorofluorocarburos de bajo punto de ebullición, fluorocarburos e hidrocarburos; así como también agentes de soplado químicos (exotérmicos) (diferentes de agua) que se descomponen o reaccionan en condiciones de la reacción de formación de poliuretano. Además, se puede usar un gas tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente de soplado auxiliar en el proceso de formación de espuma. También se puede usar dióxido de carbono como líquido o como fluido supercrítico.

Además de los componentes anteriores, la formulación de espuma de poliuretano puede contener diversos ingredientes opcionales tales como agentes de apertura de célula; materiales de relleno tales como melamina y carbonato cálcico; pigmentos y/o colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diázo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbono; agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica y talco; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardadores de llama; plastificantes, aceite de parafina, aceites o grasas de animales o plantas, aceites vegetales epoxidados y/o grasas animales, partículas de cera o partículas de gel.

Los retardadores de llama apropiados pueden ser sólidos o líquidos. Incluyen, por ejemplo, uno o más retardadores de llama no halogenados y/o uno o más retardadores de llama halogenados. Los retardadores de llama a modo de ejemplo incluyen melamina o diversos derivados de melamina, compuestos de fósforo que pueden contener halógenos o no, compuestos que contienen aluminio que pueden contener halógenos o no, diversos compuestos que contienen nitrógeno que pueden contener halógenos o no, compuestos clorados, diversos compuestos bromados, grafito expansible, diversos compuestos de boro y poliureas. En algunas realizaciones, el retardador de llama es melamina o un derivado de melamina y uno o más compuestos de fósforo halogenados.

La espuma VE se produce por medio de la combinación de diversos componentes como se ha descrito anteriormente para formar una mezcla de reacción que posteriormente se somete a formación de espuma y se cura. El proceso de la presente invención no requiere condiciones de procesado especiales; por tanto, las condiciones de procesado y el equipamiento descritos en la técnica para la preparación de espuma de VE de poliuretano resultan completamente apropiados. En general, se combinan los componentes de la mezcla de reacción. En la mayoría de los casos cuando está presente un catalizador, los compuestos de isocianato reaccionan espontáneamente con agua y los polioles, incluso a temperatura ambiente (22 °C). Si resulta necesario, se puede aplicar calor a la mezcla de reacción para acelerar la reacción de curado. Esto se puede hacer por medio de calentamiento de parte o la totalidad de los ingredientes antes de la combinación de los mismos, mediante la aplicación de calor a la mezcla de

reacción o cierta combinación de cada uno de ellos. Se continúa el curado hasta que la reacción se ha expandido y curado de forma suficiente para formar una espuma estable.

5 En determinadas realizaciones, la etapa de curado se lleva a cabo en un molde cerrado. En dicho proceso, se forma la mezcla de reacción en el propio molde, o se forma fuera del molde y posteriormente se inyecta en el molde, donde tiene lugar el curado. La expansión de la mezcla de reacción a medida que experimenta curado, por tanto, queda restringida por las superficies internas del molde, como son el tamaño y la geometría de la parte moldeada.

10 En otras realizaciones, la etapa de curado se lleva a cabo por medio de un proceso de crecimiento libre (o esponjado en bloques). En el proceso de crecimiento libre, se vierte la mezcla de reacción en un recipiente abierto de manera que tenga lugar la expansión en al menos una dirección (normalmente en la dirección vertical) contra la atmósfera o una superficie de peso ligero (tal como una película) que proporcione una resistencia despreciable frente a la expansión de la espuma. En el proceso de crecimiento libre, la mezcla de reacción se expande en al menos una dirección esencialmente no restringida, exceptuando por su propio peso. El proceso de crecimiento libre se puede llevar a cabo conformando la mezcla de reacción y colocándola en o sobre una cinta transportadora en la que se expande y experimenta curado. La invención es de particular beneficio en un proceso continuo de crecimiento libre, en el cual se coloca la mezcla de reacción de forma continua en o sobre otra zona de reacción donde experimenta crecimiento y se expande. Se ha descubierto que en tales casos la mezcla de reacción tiende a ser procesada de forma sencilla.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el producto de espuma se puede producir a vacío usando métodos variables de formación de espuma a presión (VPF).

20 La espuma VE curada se caracteriza por tener una densidad de espuma de 30 a 120 kg/m³, preferentemente de 40 a 80 kg/m³, y más preferentemente de 40 a 60 kg/m³, tal y como se mide por medio de ISO 3886.

25 La espuma tiene una resiliencia menor de un 15 %, preferentemente menor de un 10 % y más preferentemente menor de un 8 %, tal y como se mide por medio de ASTM D-3574. La espuma curada tiene un tiempo de recuperación de al menos 3 segundos, preferentemente al menos 5 segundos, tal y como se mide de acuerdo con ASTM D6374-08 Ensayo M, modificado tal y como se describe en los ejemplos siguientes, midiéndose el tiempo hasta que la recuperación de la espuma aplica una fuerza de 4,5 N contra el dispositivo de indentación o, si la espuma es demasiado blanda para recuperarse de forma suficiente y aplicar una fuerza de 4,5 N, entonces se mide el tiempo hasta que la recuperación aplica una fuerza de únicamente 1,0 N. El tiempo de recuperación puede ser de 10 segundos o más o incluso de 15 segundos o más. Los tiempos de recuperación hasta 4,5 N siempre serán mayores que los tiempos de recuperación sean únicamente hasta 1,0 N.

30 Una ventaja de la presente invención es que la espuma VE exhibe sorprendentemente flujos de aire elevados combinados con tiempos de recuperación prolongados. Los flujos de aire se miden de forma apropiada de acuerdo con ASTM D-3574. Las espumas VE no aplastadas de la invención pueden exhibir flujos de aire de al menos 40, al menos 57, al menos 80 o al menos 125 litros/minuto, y pueden ser tan elevados como 500 litros/minuto. La espuma VE se puede aplastar para aumentar más el flujo de aire. Con frecuencia, los flujos de aire elevados son importantes desde el punto de vista de la comodidad percibida cuando se usa la espuma en aplicaciones convencionales de almohadillado, ya que el movimiento del aire a través de la espuma contribuye a disipar el calor corporal, lo cual genera una sensación de la espuma más fría y confortable. La retención de calor es un problema ampliamente reconocido con las almohadas y colchones de espuma VE; por tanto, la capacidad para disipar el calor a través de un mayor movimiento de aire a través de la espuma constituye una ventaja importante. La espuma abierta también resulta clave para aplicaciones acústicas.

La espuma VE de la invención puede cumplir una o más normas FR (Resistencia de Llama), tal como el ensayo de inflamabilidad de la Norma Británica (BS 5852 – fuente de ignición 5) usando un conjunto de madera (denominado cuna) como fuente de ignición.

45 La espuma VE de la invención resulta útil en aplicaciones de almohadillado tales como almohadas, colchones, respaldos (para cabeceros de cama, asientos, etc.), almohadillados para asientos, rellenos, almohadillados protectores y similares. Se pueden usar como componente para mediciones de amortiguamiento de vibración y/o acústico (es decir, NVH). Son útiles en otras aplicaciones en las cuales se desea la recuperación lenta tras la compresión de la espuma. En general, la espuma VE de la invención se puede usar en las mismas aplicaciones y de la misma manera que la espuma VE producida de forma convencional.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique lo contrario.

El isocianato A es un MDI polimérico disponible como PAPI 94 a partir de The Dow Chemical Company. Este producto tiene un peso equivalente de isocianato de 131,5 y una funcionalidad promedio de isocianato de 2,3.

55 El isocianato B es un MDI polimérico disponible como ISONATE M 320 de The Dow Chemical Company. El presente producto tiene un peso equivalente de isocianato de 130 y una funcionalidad promedio de isocianato de 2,3.

ES 2 765 223 T3

El isocianato C es una mezcla de diisocianato de tolueno (TDI) de 65 %, de 2,4-TDI y 35 % de 2,6-TDI.

- 5 El Polioli PIPA A es una dispersión de un 20 % en sólidos de partículas de poliuretano en un polioli portador. El polioli portador es un poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional de peso molecular 3000 que tiene al menos un 90 % de grupos hidroxilo secundarios. Las partículas de poliuretano son el producto de reacción de trietanolamina y una mezcla de 80/20 de isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianato de tolueno. Se prepara el Polioli PIPA A en el proceso general descrito en la Solicitud Provisional de US N°. Aplicación 61/877.290 presentada el 13 de septiembre de 2013. Su número de hidroxilo es de aproximadamente 75, mientras que el polioli portador es de aproximadamente 56.
- 10 El Polioli PIPA B se prepara de la misma forma general que el Polioli PIPA A, exceptuando que el polioli portador es un material nominalmente trifuncional de peso molecular de 5000 por medio de la adición secuencial de óxido de propileno y óxido de etileno a un iniciador trifuncional. El polioli portador contiene al menos un 85 % de grupos hidroxilo primarios. El contenido de sólidos es de un 20 % en peso. Su número de hidroxilo es de aproximadamente 60, mientras que el polioli portador es de 33.
- 15 El Polioli B1 es un copolímero nominalmente trifuncional de aproximadamente un 40 % de óxido de propileno y un 60 % de óxido de etileno, que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 1000 g/mol. El Polioli B2-A es un polioxipropileno nominalmente trifuncional que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 700 g/mol.
- 20 El Polioli B2-B es un polioxipropileno nominalmente trifuncional que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 1000 g/mol (disponible como VORANOL 3150 de The Dow Chemical Company).
- El Polioli C es un polioxipropileno nominalmente trifuncional que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 3000 g/mol (disponible como VORANOL™ WK 3138 de The Dow Chemical Company).
- 25 El Polioli D es un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de un 88 % en peso de óxido de propileno y un 12 % de óxido de etileno, que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 3500 g/mol (disponible como VORANOL 3322 de The Dow Chemical Company).
- El Polioli E es un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de un 87 % de óxido de propileno y un 13 % de óxido de etileno, que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 3000 (disponible en VORANOL 3010 de The Dow Chemical Company).
- 30 El Polioli F es un poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional con protección de un 18 % de óxido de etileno, que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 6000 (disponible como VORANOL 6001 de The Dow Chemical Company).
- Monol A es un copolímero de un 50 % de óxido de propileno y un 50 % de óxido de etileno con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 g/mol.
- 35 El Polioli SAN A es un polioli polimérico SAN que contiene un 40 % de sólidos dispersados en un polioli portador. El polioli portador es un poliéter triol que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 3000. El Polioli SAN A está disponible como VORALUX™ HL 400 de The Dow Chemical Company.
- 40 El Polioli SAN B es un polioli polimérico SAN que contiene un 40 % de sólidos dispersados en un polioli portador. El polioli portador es un poliéter triol que tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 5000. El Polioli SAN B está disponible como SPECFLEX™ NC 700 de The Dow Chemical Company. El polioli portador tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 33 pero el Polioli SAN B tiene un número de hidroxilo de solo aproximadamente 20.
- El tensioactivo de silicona A es un tensioactivo de organosilicona disponible como Niax™ L-620 de Momentive).
- El tensioactivo de silicona B es un tensioactivo de organosilicona disponible como Niax™ L-618 de Momentive.
- El tensioactivo de silicona C es un tensioactivo de organosilicona disponible como Tegostab B8239 de Evonik.
- El agente FR A es un éster de fosfato halogenado disponible como Antiblaze TMCP de Albermarle.
- 45 El agente FR B es melamina.
- El catalizador A es una calidad comercial de octoato estannoso (disponible como Dabco® T9 de Air Products).
- El catalizador B es una disolución que contiene un 70 % de éter bis(2-dimetilaminoetilico) (disponible como Niax A1 de Momentive).
- 50 El catalizador C es una disolución al 33 % de trietilendiamina en dipropileno glicol (disponible como Dabco 33LV de Air Products).

ES 2 765 223 T3

Los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos A D se preparan en un proceso de conformación por esponjado en bloques de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 1 siguiente. Todos los ingredientes exceptuando el poliisocianato se mezclan y se combina la mezcla resultante con el poliisocianato a temperatura ambiente usando un mezclador estático de sobremesa. Posteriormente, se vierte la mezcla de reacción en el interior de un recipiente abierto y se permite el crecimiento y el curado. Cuando ha tenido lugar el curado suficiente para la retirada del recipiente, se atemperan las muestras de espuma en un horno durante 5 minutos y se permite el curado adicional durante 24 horas a temperatura ambiente antes del ensayo.

Se mide la densidad de espuma de acuerdo con ISO 3386. Se mide CFD (desviación de la fuerza de compresión) de acuerdo con ISO 3386. Se miden la resiliencia y el flujo de aire (sobre muestras de espuma sin aplastar) de acuerdo con ASTM 3574.

Se mide el tiempo de recuperación de acuerdo con ASTM D6374-08 Ensayo M, modificado en que el pie de indentación se pone en contacto con una precarga de 1 N (en lugar de 4,5 N) para determinar el espesor inicial de muestra. El registro de tiempo se detiene tan pronto como la espuma se recupera para aplicar una carga de 4,5 N contra el pie de indentación.

15 Tabla 1

Ingrediente	Ej. 1	Ej. 2	Muestra Comp. A	Muestra Comp. B	Muestra Comp. C	Ej. 3	Muestra Comp. D
Poliol B1	55	55	55	55	55	60	60
Poliol B2-A	15	15	15	15	15	15	15
Poliol D	20	10	30	25	20	5	25
Poliol SAN A	0	0	0	5	10	0	0
Poliol PIPA A	10	20	0	0	0	0	0
Poliol PIPA B	0	0	0	0	0	20	0
Agua	2	2	2	2	2	2	2
Catalizador A	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Catalizador B	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Catalizador C	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Tensioactivo A	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Isocianato B (Índice)	82	82	82	82	82	82	82
Propiedades de la Espuma							
Densidad (kg/m ³)	49,0	47,5	48,4	48,9	48,7	48,3	48,3
CFD 40 % (kPa)	1,6	1,7	1,4	1,7	1,8	2,0	1,7
Resiliencia, %	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Flujo de aire, l/m (cfm)	80 (2,8)	80 (2,8)	57 (2,0)	59 (2,1)	54 (1,9)	91 (3,2)	80 (2,8)
Tiempo de recuperación (s) hasta 4,5 N	20	19	15	9	10	5	3

Las Muestras Comparativas A y D son controles. Difieren en que la Muestra Comparativa A se prepara con ligeramente más Polioliol D y, por consiguiente, menor cantidad de Polioliol B1. De manera conjunta, estas muestras constatan la dificultad de obtener simultáneamente flujos de aire elevados y tiempos de recuperación prolongados. La Muestra Comparativa A tiene un tiempo de recuperación prolongado, pero el flujo de aire es bastante bajo. En la Muestra Comparativa B, el flujo de aire aumenta, pero a un coste elevado de tiempo de recuperación.

Las Muestras Comparativas B y C demuestran el efecto de incorporación de un polioliol polimérico tipo SAN en la formulación. Tiene como resultado un pequeño cambio en el flujo de aire (en comparación con la Muestra Comparativa A), pero una gran disminución del tiempo de recuperación.

Los Ejemplos 1-2 demuestran que se pueden obtener aumentos tanto de flujo de aire como de tiempo de recuperación con un polioliol PIPA. Esto es contrario al resultado con los polioliols poliméricos SAN. El Ejemplo 3 demuestra el efecto de usar un polioliol PIPA basado en un polioliol de peso molecular 5000. Cabría esperar la presencia de dicho polioliol de peso molecular equivalente más elevado, en ausencia de partículas PIPA, para afectar en gran medida las propiedades de la espuma VE. Como se puede apreciar, se obtiene una espuma VE de buena calidad con un flujo de aire muy elevado.

Los Ejemplos 4-6 y las Muestras Comparativas E y F se preparan y someten a ensayo de la misma forma general

que en los Ejemplos anteriores, usando formulaciones como se indica en la Tabla 2. Debido a que las muestras de espuma son bastante blandas en el presente conjunto de experimentos y por eso no se recuperan de forma suficiente para aplicar una fuerza de 4,5 N contra el dispositivo de indentación, se trunca el ensayo cuando la espuma recuperada aplica una fuerza únicamente de 1 N.

5

Tabla 2

Componente	Ej. 4	Ej. 5	Muestra Comp. E	Muestra Comp. F	Ej. 6
Poliol B1	50	50	50	50	0
Poliol B2-B	15	15	15	15	0
Poliol C	15	0	0	0	13
Poliol PIPA A	20	35	0	0	13
Poliol SAN A	0	0	4	4	0
Poliol SAN B	0	0	16	16	0
Poliol B2-A	0	0	0	0	59
Monol A	0	0	0	0	15
Agente FR A	0	0	0	0	24
Agente FR B	0	0	0	0	35
Catalizador A	0,05	0,05	0,05	0,05	0,3
Catalizador B	0,2	0,2	0,2	0,2	0,08
Catalizador C	0,05	0,05	0,05	0,05	0,16
Tensioactivo B	0,8	0,8	0,8	0,8	0
Tensioactivo C	0	0	0	0	0,75
Agua	2,1	2,1	2,1	2,1	2,7
Isocianato A (Índice)	72	72	72	72	0
Isocianato C (Índice)	0	0	0	0	93
Propiedades de espuma					
Densidad (kg/m ³)	68,6	69	66,6	67,8	47,3
Resiliencia, %	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Flujo de aire, l/m (cfm)	158 (5,6)	144 (5,1)	48 (1,7)	51 (1,8)	82 (2,9)
Tiempo de recuperación (s) hasta 1N	> 20	> 20	10	10	9
Deformación permanente por compresión 90 % en seco, %	3,1	3,5	ND	ND	ND

ND significa no determinado

Los Ejemplos 4 y 5 frente a las Muestras Comparativas E y F demuestran de nuevo los resultados superiores cuando un polioli PIPA sustituye a un polioli de tipo SAN. Los flujos de aire y los tiempos de recuperación son mucho mayores para las espumas preparadas con el polioli PIPA.

- 10 El Ejemplo 6 demuestra un flujo de aire elevado en una formulación significativamente diferente de los Ejemplos 4 y 5 y las Muestras Comparativas E y F.

15 Se evalúa el Ejemplo 6 sobre el ensayo de inflamabilidad en cuna 5 (BS 5852, fuente de ignición 5) usando una cuna de madera preparada con 18 varillas de madera de dimensiones 40 x 6,5 x 6,5 mm con una masa total de 17 gramos. Se añaden 1,4 ml de propan-2-ol a la pelusa para comenzar el ensayo. El criterio de paso/fallo es: (i) no más de 60 gramos de pérdida de peso por muestra de ensayo, (ii) autoextinción en 10 minutos desde la ignición de la muestra de ensayo (iii) la llama no puede penetrar el espesor completo de la muestra, y (iv) no más de 10 cm de daño sobre cualquier lado de la fuente de ignición (medido como no más de 25 cm de daño en una dirección a lo ancho en la que la estructura de cuna que tiene una anchura de 5 cm se presume como el centro. De acuerdo con estos criterios, el Ejemplo 6 pasa el ensayo de inflamabilidad en cuna 5.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método de preparación de una espuma viscoelástica, que comprende combinar al menos un poliisocianato orgánico con agua y una mezcla de polioles con un índice de isocianato de 60 a 150 para formar una mezcla de reacción y curar la mezcla de reacción para formar una espuma de poliuretano-urea que tiene una densidad de espuma de 30 a 120 kg/m³, una resiliencia menor de un 15 % y un tiempo de recuperación de al menos 3 segundos, en el que la mezcla de polioles incluye:
- 10 Poliol A: al menos una dispersión de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea en un poliol portador, en la que el poliol portador tiene un peso molecular promedio de 600 a 5000 y un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula, las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea constituyen de un 5 a un 50 por ciento en peso de la dispersión y la dispersión tiene un número de hidroxilo de al menos 40; y
- Poliol B: al menos un poliol que es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero de un 20 a un 99,9 % en peso de óxido de propileno y de un 0,1 a un 80 % en peso de óxido de etileno, tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400;
- 15 y además en el que los Polioles A y B juntos constituyen al menos un 75 por ciento en peso de todos los materiales reactivos con isocianato diferentes de agua en la mezcla de reacción y la mezcla de polioles contiene al menos un 1 por ciento en peso de las partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea,
- 20 en el que el tiempo de recuperación se mide usando ASTM D6374-08 Ensayo M, modificado por que el pie de indentación se pone en contacto con una precarga de 1 N para determinar el espesor inicial de la muestra de ensayo, midiéndose el tiempo hasta que la recuperación de la espuma aplica una fuerza de 4,5 N contra el dispositivo de indentación o, si la espuma es demasiado blanda para recuperarse de forma suficiente para aplicar una fuerza de 4,5 N, entonces se mide el tiempo hasta que la forma de recuperación aplica una fuerza de únicamente 1,0 N.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de polioles contiene al menos un 1 por ciento en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea.
- 25 3.- El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el Poliol A constituye de un 3 a un 60 por ciento en peso de la mezcla de polioles y el Poliol B constituye de un 40 a un 85 por ciento en peso de la mezcla de polioles.
- 30 4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el Poliol B es una mezcla de Polioles B1 y B2, en el que el Poliol B1 es al menos un poliol que es un copolímero de un 50 a un 80 % en peso de óxido de etileno y, por consiguiente, de un 50 a un 20 % en peso de óxido de propileno, tiene de 2,5 a 3,5 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400 y el Poliol B2 es al menos un poliol que es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero mayor que un 80 % en peso de óxido de propileno y menor que un 20 % en peso de óxido de etileno, tiene 2-4 grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400.
- 35 5.- El método de la reivindicación 4, en el que el Poliol B-1 constituye de un 30 a un 60 % en peso de la mezcla de polioles y un Poliol B-2 constituye de un 10 a un 25 % en peso de la mezcla de polioles.
- 6.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el Poliol A es una dispersión de un 10 a un 25 % en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea en el(los) poliol(es) portador(es), y el(los) poliol(es) portador(es) tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 400, nominalmente contiene de 2 a 4 grupos hidroxilo/molécula y contienen al menos un 75 % de grupos hidroxilo secundarios.
- 40 7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el Poliol A es una dispersión de un 10 a un 25 % en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea en el(los) poliol(es) portador(es), y el(los) poliol(es) portador(es) tiene(n) un peso promedio equivalente de hidroxilo de 401 a 1200, nominalmente contiene de 2 a 4 grupos hidroxilo/molécula y contiene al menos un 75 % de grupos hidroxilo secundarios.
- 45 8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el Poliol A es una dispersión de un 10 a un 25 % en peso de partículas dispersadas de poliuretano o poliuretano-urea en el(los) poliol(es) portador(es), y el(los) poliol(es) portador(es) tiene(n) un peso promedio equivalente de hidroxilo de 1000 a 2500, nominalmente contiene de 2 a 4 grupos hidroxilo/molécula.
- 9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que las partículas poliméricas dispersadas son un producto de reacción de trietanolamina, diisocianato de tolueno y opcionalmente agua.
- 50 10.- El método de cualquier reivindicación anterior en el que la mezcla de reacción no contiene un poliol polimérico de tipo SAN y en el que la mezcla de polioles contiene no más de un 2 % en peso de aceite de ricino.
- 11.- El método de cualquier reivindicación anterior en el que la espuma VE se prepara en un proceso de crecimiento libre en el que la etapa de curado se lleva a cabo vertiendo la mezcla de reacción en un recipiente abierto de manera que la expansión en al menos una dirección tiene lugar contra la atmósfera o una superficie de peso ligero que proporciona una resistencia despreciable a la expansión de la espuma.

12.- El método de la reivindicación 11, que se lleva a cabo por medio de vertido continuo de la mezcla de reacción en el interior de un recipiente abierto.

13.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la espuma VE se cura en un molde.

5 14.- El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la espuma VE tiene un flujo de aire antes del aplastado de al menos 57 l/m y un tiempo de recuperación de al menos 10 segundos.

15.- El método de la reivindicación 14, en el que la espuma VE tiene un flujo de aire antes del aplastado de al menos 80 l/m.