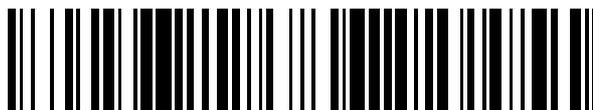


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 665**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/69 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/549 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2014 PCT/EP2014/054037**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14146888**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2014 E 14711702 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2976371**

54 Título: **Producción de espumas de poliuretano que contienen polioles a base de poliolefina**

30 Prioridad:

21.03.2013 DE 102013204991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANDERS, RUEDIGER;
TERHEIDEN, ANNEGRET y
HUBEL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 770 665 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

Producción de espumas de poliuretano que contienen polioles a base de poliolefina

La presente invención se sitúa en el campo de poliuretanos. Ésta se refiere en especial a espumas de poliuretano que contienen polioles a base de poliolefina. Ésta se refiere a un procedimiento para la producción de tales espumas de poliuretano, en el que se emplea una determinada composición de aditivos.

Se producen poliuretanos de los más diversos tipos mediante la polimerización de diisocianatos, como por ejemplo 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato), abreviado MDI, o diisocianato de 2,4-tolueno, abreviado TDI, con polieterpolioles o poliesterpolioles. Los polieterpolioles se pueden preparar, por ejemplo, mediante alcoxilación de iniciadores polihidroxifuncionales. Son iniciadores comunes, por ejemplo, glicoles, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita o sacarosa. En la producción de espumas de poliuretano se pueden emplear habitualmente agentes propulsores adicionales, como por ejemplo pentano, cloruro de metileno, acetona o dióxido de carbono. Como agente propulsor químico se emplea casi siempre agua, que reacciona con isocianato para dar una poliurea bajo eliminación de dióxido de carbono. Para la estabilización de la espuma de poliuretano se emplean habitualmente sustancias tensioactivas, en especial agentes tensioactivos de silicona.

Son conocidas una variedad de espumas de poliuretano diferentes, como por ejemplo espuma blanda en caliente, espuma fría, espuma de éster, espuma dura de PUR y espuma dura de PIR. Los estabilizadores empleados en este caso se han desarrollado exactamente adaptadas a la respectiva aplicación final, y habitualmente muestran una resolución claramente modificada, si se emplean en la producción de otros tipos de espuma.

Las espumas blandas de poliuretano se emplean para tapicerías, colchones y otras aplicaciones en el sector de confort. A tal efecto se emplean normalmente polieterpolioles e isocianatos aromáticos. Los eterpolioles se producen mediante alcoxilación de iniciadores polifuncionales como glicerina mediante adición de óxidos de etileno, como óxido de propileno u óxido de etileno. Los polieterpolioles pueden formar puentes de hidrógeno con agua. Por lo tanto, los polieterpolioles se pueden mezclar con agua en ciertos límites, y las espumas de poliuretano reticuladas producidas de este modo absorben agua en volumen limitado en la estructura reticular, si en el ambiente está presente humedad. Esta fuente de espumas de poliuretano basadas en polieterpolioles es problemática para muchas aplicaciones especiales. De este modo, esto es desfavorable para espumas que se emplean como materiales de sellado. Las propiedades de envejecimiento sufren bajo la penetración de agua. Y finalmente, con el agua que penetra en la fuente pueden penetrar otras sustancias en la estructura de poliuretano, que tienen influencia desfavorable sobre las propiedades. En este caso puede servir como ejemplo el agua de piscinas, que contiene cloro. El cloro – también en trazas reducidas – oxida polieterpolioles y reduce la durabilidad de la espuma de poliuretano. Otro ejemplo es la penetración de agua marina salada en el poliuretano. Por todos estos motivos, desde hace tiempo existe interés en el desarrollo de espumas de PU elásticas con absorción de agua reducida. Ya que el problema básico es la naturaleza hidrófila de polieterpolioles, se intentó sustituir el polieterpoliol al menos parcialmente por otros polioles más hidrófobos. Los poliesterpolioles se han discutido por este motivo, aunque el enlace tipo éster en sí mismo no es estable a la hidrólisis y, por lo tanto, las espumas de poliuretano basadas en poliesterpolioles presentan una inestabilidad hidrolítica, incluso si tienen en total una absorción de agua más reducida. En este caso, podrían ser una solución polioles que presentan cadenas de alquilo o alquileno, eventualmente también con ramificaciones. Son ejemplos a tal efecto polibutadienpolioles o polibutadienpolioles hidrogenados, pero también polisoprenpolioles o dietanolamida de ácido oleico (DE2901335A1). Mediante la absorción de agua reducida, en este caso mejora también la deformación permanente por presión, mensurable según la norma EN ISO 1856, por ejemplo tras almacenamiento en húmedo (condiciones de medición según la norma ASTM D3574, véase también, por ejemplo, la norma JP04-136017A). Otras ventajas conocidas de espumas de poliuretano que contienen polibutadienpoliol son una adherencia mejorada a sustratos hidrófobos (por ejemplo láminas de PP) (JP2003-277464A)(US5849806) y a papel (JP2005-042103A, US2006/0223900A1) o una absorción mejorada de líquidos hidrófobos o aceites (DE2901335A1). Otra ventaja consiste en la elasticidad a baja temperatura mejorada (DE10227187A1). Otra ventaja puede consistir en la estabilidad mejorada frente a influencias de condiciones climáticas (JP03-064313A, JP04-136017A).

Se realizaron numerosos ensayos para incorporar los polibutadienpolioles disponibles comercialmente en espumas blandas de poliuretano elásticas. Sin embargo, en este caso se producen problemas fundamentales. Debido a la naturaleza hidrófoba de los polibutadienpolioles, éstos no son miscibles en polieterpolioles ni con agua. Esto conduce a problemas técnicos considerables, ya que, en la producción de espuma blanda de poliuretano, el poliol se mezcla con el isocianato y el agua. En un intervalo de tiempo breve se debe efectuar entonces la reacción de isocianato, tanto con el poliol como también con el agua. La producción de espuma blanda de poliuretano se efectúa normalmente en un procedimiento continuo, y el intervalo de tiempo de mezclado de los componentes hasta la solidificación (punto de gelificación) es más corto que 3 minutos. A pesar del empleo de catalizadores fuertes, en este caso es importante obtener rápidamente un mezclado homogéneo de los reactivos para posibilitar el progreso posterior de la reacción. No obstante, las mezclas de polieterpolioles con polibutadienpolioles tienden a la

disgregación. Esto limita la reacción a superficies límite entre fases, y reduce la estabilidad de la espuma que se forma. El resultado es una mezcla de espuma que desprende gas lentamente, y que colapsa reiteradamente en el espumado. No obstante, se pueden emplear selectivamente cantidades reducidas (< 5 %) de tales polioles hidrófobos, pero también polibutadienos no OH-funcionales, para el refuerzo de la apertura de células de poliuretanos (WO2010/009205, US2004/0147627A1). No obstante, para la consecución de las propiedades deseadas, como la reducción del hinchamiento de la matriz de poliuretano en agua, normalmente estos contenidos son suficientes solo en parte. Se encuentran ejemplos del empleo de cantidades relativamente reducidas de polibutadienpoliol, por ejemplo, en el documento DE19731680 A1 o el documento US5874484. En el caso de contenidos más elevados en polibutadienpoliol, la desestabilización es tan fuerte que se observa un colapso.

Además, la reacción fuertemente exotérmica entre el isocianato y el agua es importante para el calentamiento de la mezcla de reacción y el endurecimiento correcto. Ya que el agua reacciona con el isocianato bajo formación de dióxido de carbono, y de este modo se espuma el polímero que se forma como reacción de propulsión, la cantidad de agua empleada típicamente desciende con peso aparente decreciente (densidad) de la espuma de poliuretano a producir. De este modo, para espumas blandas de poliuretano elásticas con un peso volumétrico típico de 25 kg/m³, por regla general se emplean aproximadamente 4 partes de agua, referidas a 100 partes de poliol. En el caso de adición o empleo exclusivo de polibutadienpoliol, el agua no se combina con la mezcla de poliol e isocianato. Consecuentemente, la reacción de propulsión no comienza del modo correcto. Por lo tanto, la mezcla de reacción se calienta suficientemente y, de este modo, también la reacción de gelificación entre isocianato y poliol es muy lenta. Incluso si se pudiera garantizar una estabilidad de la mezcla de espumado muy lento a través del tiempo de reacción largo resultante de ello, este tiempo de reacción no es compatible con la estructura técnica de instalaciones modernas para la producción continua de espuma blanda de poliuretano.

Para evitar estos problemas en el caso de adición o en el caso de empleo exclusivo de polibutadienpolioles se han probado numerosos métodos.

En primer lugar se intentó una vez producir espumas de poliuretano con peso volumétrico muy elevado. En este caso, la ventaja es el bajo contenido en agua. De este modo se pueden producir, por ejemplo, espumas densas con pesos volumétricos de 400 - 750 kg/m³ (EP0173004) o 300 - 900 kg/m³ (JP2005-042103A). Especialmente si en la mezcla de reacción se introduce aún un gas con agitación por medio de un agitador de espuma de impacto, y de este modo se provoca un espumado físicamente, la cantidad de agua se puede reducir en gran medida (JP2003-136614A, JP2010-174146A). En este caso existen incluso formulaciones que no requieren en absoluto agua como agente propulsor químico, y que, por lo tanto, evitan sensiblemente los problemas de compatibilidad. Para garantizar un calentamiento suficiente, y con ello una reacción suficientemente rápida, se deben emplear materias primas calentadas (WO97/00902), o bien se alimenta calor a la mezcla de reacción. No obstante, de este modo no se pueden obtener espumas blandas de poliuretano con peso volumétrico reducido.

En la producción de espumas moldeadas de poliuretano, la mezcla de reacción se introduce en un molde precalentado. Debido al calentamiento a través del molde, el peso volumétrico más elevado y el empleo de polioles altamente reactivos especiales, en el caso de selección apropiada de las condiciones de reacción se puede emplear una cierta cantidad de polibutadienpoliol sin inestabilidad en el espumado. Se pueden encontrar ejemplos a tal efecto en el documento DE2901335A1, en el que se menciona una espuma de moldeo de poliuretano hidrófoba constituida por 30 partes de polibutadienpoliol y 70 partes de polieterpoliol. En el documento JP2003-277464A se menciona una espuma de moldeo de poliuretano con una cantidad relativamente reducida (0-5 %) de polibutadienpoliol, y en el documento JP 2005-042103A una espuma de moldeo con peso volumétrico elevado (300-900 kg/m³) para rodillos de transporte de impresora.

Análogamente, en el documento JP2010-230114A se describe una espuma de moldeo de poliuretano para la producción de piezas con propiedades absorbentes de vibraciones. En el documento US4190712 se describe la producción de parachoques de espuma de moldeo de poliuretano. En el documento US 4454253 se describe una espuma de moldeo de poliuretano, que se puede emplear como balón de deportes. Ésta se produjo incluso completamente a partir de polibutadienpoliol como componente de poliol. Del mismo modo, en el documento WO97/00902 se divulga una espuma de moldeo de poliuretano únicamente con polibutadienpoliol como componente de poliol. Las espumas de moldeo de poliuretano están limitadas hacia fuera mediante una película, y se pueden producir solo hasta un tamaño determinado. Especialmente para aplicaciones en el segmento de colchones, pero también en muchas otras aplicaciones de espuma blanda, éstas son poco apropiadas y se emplean típicamente las espumas en bloque blando de poliuretano de ascenso libre.

En contrapartida a espumas moldeadas, las espumas de ascenso libre son esencialmente más sensibles, y se observan desespumados y colapso, en especial en el caso de empleo de cantidades significativas de polibutadienpoliol. Por lo tanto, para esta tecnología de espumado son de gran interés propuestas de solución.

Una primera propuesta de solución es el enlace covalente de polibutadienpoliol hidrófobo a un material compatible, como por ejemplo un poliol de poliéter. Por lo tanto, son conocidos numerosos ensayos para obtener copolímeros en bloques a partir de polibutadienpoliol y polieterpolioles. Esto se puede efectuar mediante alcoxilación

selectiva de polibutadienpoliol. De este modo se emplearon catalizadores DMC para la alcoxilación de polibutadienos con epóxidos orgánicos (EP2003156A1). Los copolímeros en bloques producidos de este modo se emplean entonces para espuma en bote de 1 componente (espuma dura). El documento EP0690073A1 muestra la alcoxilación de polibutadienpolioles para empleo en espuma blanda de poliuretano (10 partes referidas a 100 partes de poliol). También en el documento JP04-136017A se describe una alcoxilación análoga de polibutadienpoliol, conteniendo adicionalmente la espuma blanda de poliuretano aquí descrita un poliol polimérico cargado (partículas de estireno-acrilonitrilo). El documento JP55-127422A describe igualmente la alcoxilación de un polibutadienpoliol y el empleo para la producción de una espuma de moldeo blanda de poliuretano. El inconveniente de todas estas variantes es que en primer lugar se debe alcoxilar el polibutadienpoliol disponible comercialmente. Esto representa un paso de proceso adicional. Por lo tanto, la disponibilidad de tales polioles en cantidad industrial no se da hasta la fecha, y el precio de cargas especiales reducidas es correspondientemente elevado.

Otra vía de solución es la reacción previa de polibutadienpoliol con el isocianato, y en caso dado poliol, para dar un prepolímero de peso molecular más elevado, que contiene tanto bloques de polibutadieno hidrófobo como también bloques compatibles. Mediante la prepolimerización aumentan peso molecular y viscosidad, lo que influye positivamente sobre la estabilidad de la espuma blanda de poliuretano que se forma posteriormente en un segundo paso. Independientemente de la cuestión de si para este prepolímero se emplea solo un exceso de isocianato o un exceso de grupos OH, se llega a productos de reacción con compatibilidad mejorada, que se hacen reaccionar entonces con el agua y el isocianato/poliol remanente para dar la espuma blanda de poliuretano en un segundo paso. Se encuentran ejemplos a tal efecto en el documento DE10227187A1, donde se hace reaccionar un polibutadieno monofuncional con poliol de poliéter para dar un prepolímero, y después se emplea este para la producción de suelas de zapato de poliuretano. En el documento DE19731680A1 se describen prepolímeros con poliol de poliéster y/o poliéter para el empleo en espuma de 1-componente. En el documento JP64-070518A se producen prepolímeros a partir de polibutadienpoliol y poliol de poliéter, y éstos prepolímeros se hacen reaccionar entonces con isocianato y agua para dar espumas blandas de poliuretano. En el documento JP2005-281674A se construye un prepolímero a partir de MDI, polibutadienpoliol y poliol de poliéter, y se espuma para dar una espuma densa. En el documento JP2010-230114A se describe un prepolímero terminado en isocianato a partir de polibutadienpoliol y un poliol de poliéter trifuncional, y éste se emplea para la producción de una espuma de moldeo de poliuretano. El inconveniente de todos estos prepolímeros es la elevada viscosidad. De este modo no es posible un empleo en instalaciones de producción convencionales para espuma blanda de poliuretano, ya que, en este caso, las bombas pueden transportar típicamente solo materias primas con una viscosidad máxima de 5000 mPa*s. Por el contrario, es posible el empleo de tales materias primas altamente viscosas para espumas moldeadas, en las que se introduce una cantidad relativamente reducida en un molde, y después se rellena el molde.

No obstante, la elevada viscosidad de las materias primas es útil para superar las inestabilidades provocadas por incompatibilidades. En este caso, además de la producción de prepolímeros, en este caso también se sometió a ensayo especialmente el empleo de reguladores de viscosidad (espesantes). En este caso se emplearon con éxito especialmente agentes tixótricos. De este modo, el documento US 5874484 describe el empleo de dibencilidensorbitol como espesante en el empleo de 1-20 % de poliol de poliolefina y 80-99 % en peso de poliol de poliéter para la producción de una espuma blanda de poliuretano. El dibencilidensorbitol se disolvió en este caso en poliol de poliéter calentado, y después éste se espesa tras el enfriamiento. No obstante, también tal empleo de espesantes fracasa en instalaciones de espuma en bloques blandos debido a la elevada viscosidad.

En otra estrategia de solución se aumenta la reactividad de grupos terminales de polibutadienpoliol mediante reacción análoga a polimerización, de modo que, a pesar de la incompatibilidad inicial, en el límite de fase se produce un rápido inicio de la reacción. Son ejemplos a tal efecto polibutadienpolioles aminados, como se mencionan en los documentos EP0393962A2 o EP0690073A1. En este caso, los grupos amino primarios y secundarios reaccionan con isocianatos de modo sensiblemente más rápido que los alcoholes análogos. No obstante, la aminación de polibutadienpoliol es un paso de proceso adicional, y tales materias primas no se encuentran disponibles comercialmente de momento.

Otra posibilidad consiste en el empleo de un disolvente, que disuelve ambos componentes. éste puede ser por una parte un agente propulsor físico para el espumado, pero también un plastificante. En este caso, el disolvente provoca una homogeneización de la mezcla de reacción, y de este modo un inicio de reacción suficientemente rápido. En este caso, el disolvente también puede actuar posteriormente como plastificante para la espuma blanda de poliuretano. Se indican ejemplos de esta tecnología en el documento WO98/52986. No obstante, el empleo de tal disolvente conlleva inconvenientes, ya que puede contribuir a emisiones de VOC de la espuma blanda de poliuretano, y además modifica las propiedades físicas de la espuma blanda de poliuretano formada.

Finalmente, en el documento JP10081142A se describe el empleo de un determinado agente tensioactivo para la mejora de la compatibilización de polibutadienpoliol y agua en la producción de una espuma de moldeo blanda de poliuretano. En el caso del agente tensioactivo se trata de un éster de ácido graso basado en ácido ricinoleico. Este sulfato de éster de ácido graso se añadió finalmente a la mezcla de espumado en una cantidad equivalente a la cantidad de agua. Esta solución técnica posibilita el empleo directo de polibutadienpoliol comercial. Sin embargo, en este caso sigue siendo problemática la reacción relativamente lenta entre el polibutadienpoliol y el isocianato. A

5 pesar del empleo de un agente tensioactivo se debían añadir adicionalmente 40 partes de un plastificante (ftalato de diundecilo – DUP), para apoyar la compatibilización. Se produjeron espumas moldeadas que presentan propiedades de evaporación mejoradas, con estabilidad al agua simultánea, en la construcción de automóviles. Esta solución técnica posibilita el empleo de polibutadienpoliol comercial para la producción de espumas blandas de poliuretano. Sin embargo, todavía se requiere adicionalmente un disolvente, y debido a la reacción lenta se pueden producir solo espumas moldeadas. La producción de espumas blandas de poliuretano de ascenso libre no se describe en esta referencia, y tampoco es posible según la enseñanza de la misma.

10 El documento EP2551287A2 describe una composición aditiva para el control de las propiedades de espumado de espumas de poliuretano, conteniendo la composición a) al menos un agente tensioactivo aniónico y/o al menos un agente tensioactivo iónico, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, y c) al menos un compuesto de amina terciario, que presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, y/o d) al menos un oxazasilinano.

15 El documento US3,582,499 describe materiales orgánicos celulares, producidos a partir de látices poliméricos espumados reactivos, que son tratados con un poliisocianato orgánico, para transformar los látices en una espuma reticulada estructurada reticularmente.

El documento US2007/197672 A1 describe composiciones de poliuretano espumables de un componente, que contienen un quasi prepolímero altamente funcional terminado en isocianato, una sal hidratada, así como al menos un catalizador para la reacción entre un grupo isocianato y agua.

20 En resumen se puede decir que en la literatura no es conocida ninguna enseñanza técnica para poder producir espumas (en bloque) blandas de poliuretano (en especial de ascenso libre) con una proporción significativa de poliol de poliolefina, en especial polibutadienpoliol (por ejemplo $\geq 15\%$ de poliol de poliolefina, referido a la cantidad de poliol empleada) sin empleo de técnicas de prepolímero costosas, o igualmente reacciones de alcoxilación complejas, y con una densidad por debajo de 100 kg/m^3 .

25 Ante estos antecedentes, la tarea concreta de la presente invención a solucionar era poner a disposición un acceso sencillo a tales espumas de poliuretano, en especial espumas en bloques blandos de poliuretano de ascenso libre, que contienen polioles a base de poliolefina, en especial a base de polibutadieno.

Sorprendentemente, ahora se descubrió que mediante el empleo de una determinada composición de aditivos se posibilita un acceso a tales espumas de poliuretano.

30 La tarea a afrontar se soluciona mediante el objeto de la invención, es decir, un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano (en especial de ascenso libre) con una densidad $< 100 \text{ kg/m}^3$ mediante reacción de uno o varios componentes de poliol con uno o varios componentes de isocianato, empleándose al menos 15% en peso de poliol de poliolefina, referido a la cantidad de poliol total empleada, empleándose como aditivo una composición de aditivos que contiene al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como al menos una amina terciaria C, que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, así como al menos un oxazasilinano D.

35 Mediante el empleo de la citada composición de aditivos según la invención, con ayuda del procedimiento según la invención se pueden producir espumas de poliuretano, como en especial espumas blandas de poliuretano, así como en especial también espumas de poliuretano de ascenso libre (la espuma puede ascender sin impedimento, no espumas de molde) bajo empleo de polioles de poliolefina (en especial polibutadienpolioles) de modo sorprendentemente sencillo, resultando espumas con estructura celular buena, estable y homogénea. En el procedimiento según la invención, tanto el tiempo de ascenso en la producción de la espuma como también la finura celular de la espuma resultante se sitúan en un intervalo que es típico para la producción de espumas de poliuretano industriales a base de poliol de poliéter. En este caso se puede recurrir sin más a los polioles de poliolefina disponibles comercialmente.

45 El procedimiento según la invención tiene además la ventaja de que las composiciones de aditivo a emplear según la invención se pueden emplear también en combinación con estabilizadores convencionales.

50 El procedimiento según la invención, las composiciones de aditivos a emplear según la invención, así como su empleo, se describen más exactamente a continuación por medio de formas de realización ventajosas. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias consideradas, pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. En el caso de datos porcentuales, si no se indica lo contrario se trata de datos

en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de la media ponderal. Si no se indica lo contrario, el peso molecular de los compuestos empleados se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), y la determinación de la estructura de los compuestos empleados se efectúa mediante métodos de NMR, en especial mediante ^{13}C - y ^{29}Si -NMR. Si en la presente invención se emplean fórmulas (moleculares) químicas, los índices indicados pueden representar tanto valores absolutos como también valores medios. En el caso de compuestos poliméricos, los índices representan preferentemente valores medios. Si a continuación se indican valores de medición, estas mediciones se han realizado, si no se indica lo contrario, en condiciones normales (25 °C y 1013 mbar).

En el procedimiento según la invención se emplean polioles de poliolefina. Éstos son conocidos en sí por el especialista y también se encuentran disponibles comercialmente. El esqueleto polimérico de un polioli de poliolefina es típicamente el producto polimerizado de un monómero de olefina o, lo que también es posible, de un monómero de olefina y de un monómero aromático vinílico. El monómero de olefina contiene generalmente 2 a 12 átomos de carbono. El monómero de olefina es preferentemente un dieno con 4 a 10 átomos de carbono, de modo más preferente 4 a 6 átomos de carbono, de modo aún más preferente se trata de butadieno o isopreno, pero en especial de 1,3-butadieno. El monómero aromático vinílico empleable potencialmente es, de modo preferente, un monómero aromático monovinílico, como por ejemplo estireno o estireno alquilsustituido, donde el sustituyente alquilo, o bien los sustituyentes alquilo, presenta, o bien presentan preferentemente 1 a 3 átomos de carbono. De modo especialmente preferente, el monómero aromático vinílico es estireno o estireno monoalquilsustituido. En caso deseado, el polioli de poliolefina a emplear según la invención puede contener hasta 50 % en peso de monómero aromático vinílico polimerizado, por ejemplo 0,01 a 20 % en peso, en especial 0 a 5 % en peso. Según otra forma preferente de realización de la invención, el polioli de poliolefina no contiene ningún monómero aromático vinílico polimerizado.

Preferentemente, el polioli de poliolefina contiene menos de 20 %, por ejemplo 0,01 a 10 %, en especial menos de 5 % de doble enlace olefínico en el esqueleto polimérico. El concepto "doble enlace olefínico" no comprenderá aquellos dobles enlaces que se presentan en grupos aromáticos eventuales en el polímero. Los métodos para la determinación de un doble enlace olefínico son conocidos por el especialista.

El polioli de poliolefina es preferentemente un polidienpolioli, de modo más preferente un polidiendioli. Del modo más preferente, el polioli de poliolefina es un polidiendioli. El polidienpolioli presenta preferentemente una funcionalidad en el intervalo de 1,5 a 3 grupos hidroxilo por molécula, por ejemplo en el intervalo de 1,8 a 2,6, de modo más preferente en el intervalo de 1,9 a 2,5.

El esqueleto polimérico del polidienpolioli es preferentemente el producto hidrogenado polimerizado de monómeros diénicos conjugados con un contenido preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, ventajosamente 4 a 6 átomos de carbono, de modo más preferente butadieno o isopreno, en especial 1,3-butadieno. Preferentemente se puede emplear un polibutadienpolioli, que presenta en especial una adición 1,2 de 15 a 70 %, para minimizar la viscosidad y una subsiguiente cristalización. El polidienpolioli, que es empleable preferentemente en la presente invención, se puede producir en especial por vía aniónica, como se describe, por ejemplo, en las patentes US 5,376,745, 5,391,663, 5,393,843, 5,405,911, 5,416,168 y 5,874,484.

El polidienpolioli se hidrogena preferentemente de modo que se saturan al menos 90 %, de modo más preferente al menos 95 % de los dobles enlaces carbono-carbono olefínicos en el polidieno. La hidrogenación de estos polímeros se puede efectuar según una variedad de procedimientos conocidos, incluyendo hidrogenación en presencia de catalizadores tales como níquel Raney, metales nobles, como platino y paladio, catalizadores de metal de transición solubles y catalizadores de titanio, como se describe en la patente US 5,039,755.

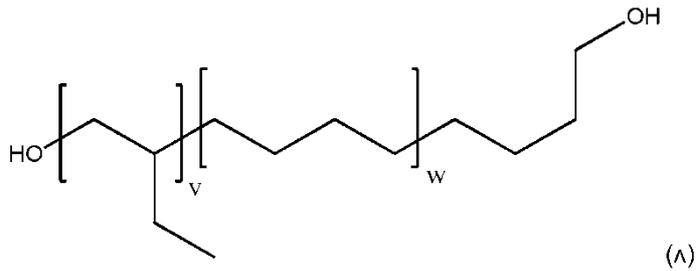
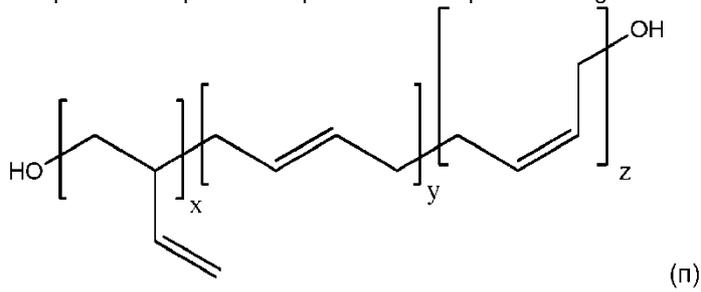
El polímero de polibutadieno no presenta preferentemente una adición de 1,2-butadieno situada por debajo de aproximadamente 15 %.

Si se emplea isopreno como dieno conjugado para la producción de polidienpolioli, el polímero de isopreno no tiene menos de 80 % de adición de 1,4-isopreno para reducir la Tg y la viscosidad. Las microestructuras diénicas se determinan típicamente mediante resonancia magnética nuclear ^{13}C (NMR) en cloroformo.

El peso molecular medio numérico apropiado para los polidienpolioles ascenderá preferentemente de 500 a 20.000, de modo más preferente 1.000 a 15.000, del modo más preferente de 2.000 a 5.000. Los pesos moleculares medios numéricos indicados anteriormente son pesos moleculares medios numéricos determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), efectuándose el calibrado con patrón de polibutadieno con pesos moleculares medios numéricos conocidos. El disolvente para los análisis por GPC es tetrahidrofurano.

Los polioles de poliolefina especialmente preferentes se seleccionan a partir de polibutadienpolioles, preferentemente poli-1,3-butadienpolioles, polibutadienpolioles hidrogenados y/o poliisoprenpolioles.

Los polioles de poliolefina preferentes empleables según la invención cumplen las siguientes Fórmulas (π) o (Λ)



5 designando las letras v a x las proporciones de unidades estructurales en relación entre sí, y teniendo los siguientes valores:

x= 10 a 70%,

y= 15 a 70 %,

10 z= 10 a 30%,

v = 10 a 75 %,

w= 25 a 90 %,

donde $x+y+z=100\%$,

así como

15 $v+w=100\%$.

Los polioles de poliolefina según las Fórmulas (π) o (Λ) también se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de la firma Cray Valley, Francia, por ejemplo el polibutadienpoliol Poly bd® R-45HTLO. Éstos se pueden emplear ventajosamente en el procedimiento según la invención.

20 La composición de aditivos a emplear en el procedimiento según la invención se distingue preferentemente por que contiene

a) opcionalmente al menos un agente tensioactivo iónico A, seleccionado a partir de aquellos de las Fórmulas (I)



25 con A^- = anión, seleccionado a partir del grupo que comprende alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinos y polieterfosfatos, y M^+ = catión, que no es un catión amonio, preferentemente catión metálico, preferentemente catión metálico alcalino, y de modo especialmente preferente catión potasio o sodio, y

b) al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como

c) al menos un compuesto de amina terciario C, que no es un oxazasilinano, y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, preferentemente al menos 200 g/mol, y, en una concentración de 0,5 % en peso en agua, reduce la tensión superficial de esta disolución a menos de 40 N/m,

y

5 d) al menos un oxazasilinano D.

La composición de aditivos a emplear según la invención contiene al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como al menos un compuesto de amina terciario C, que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol.

10 La composición de aditivos a emplear según la invención contiene al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como al menos un compuesto de amina terciario C, que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, así como al menos un oxazasilinano D.

El agente tensioactivo B se selecciona preferentemente a partir de un compuesto de imidazolio, un compuesto de piridinio o un compuesto de la Fórmula (IIa) a (IIc)

15 $NR^2_xR^{3}_{4-x}X^+$ (IIa)

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

20 $R^1R^2N^+=CR^3R^4X^-$ (IIc)

con $x = 0$ a 4, preferentemente 1 a 3, preferentemente 2 o 3, X^- = anión, R^2 = restos alquilo iguales o diferentes, preferentemente iguales, con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente dos átomos de carbono, y de modo preferente un átomo de carbono, R^3 = restos hidrocarburo iguales o diferentes, en caso dado que contienen dobles enlaces, con 5 a 30, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono, restos arilo, restos alquilarilo o restos hidrocarburo alcoxilados, restos poliéter de la Fórmula (VI)

25 $-(CH_2)_y-O-(C_2H_4O)_o-(C_3H_6O)_p-OH$ (VI)

con o y p , independientemente entre sí, 0 a 100, preferentemente 0 a 50, siendo la suma de $o + p$ respectivamente mayor que 0, e y igual a 2 hasta 4, preferentemente 2,

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

siendo

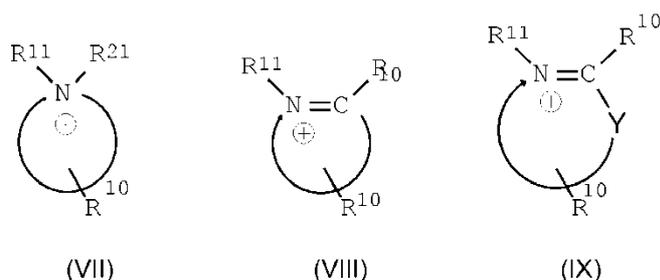
R^5 un resto hidrocarburo lineal o ramificado que contiene 2 a 4 átomos de carbono,

n 1 a 100, preferentemente 2 a 60, y significando

45 R^6 hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o siendo un resto $-C(O)-R^7$ con R^7 igual a un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono un resto hidrocarburo cicloalifático, en caso

dado que contiene dobles enlaces, con 5 a 40 átomos de carbono un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono.

5 Como cationes para el agente tensioactivo B entran además en consideración iones que se derivan de compuestos cíclicos saturados o insaturados, así como de compuestos aromáticos con al menos un átomo de nitrógeno trienlazante respectivamente en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferentemente 5 a 6 eslabones, que puede estar sustituido en caso dado. Tales cationes se pueden describir de manera simplificada (es decir, sin indicación de posición exacta y número de dobles enlaces en la molécula) mediante las siguientes Fórmulas generales (VII), (VIII) y (IX), pudiendo contener los anillos heterocíclicos también varios heteroátomos



10

donde

15 R^{10} , igual o diferente, es un hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, o un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, teniendo R^{11} y R^{12} el significado citado para für R^1 R^2 ,

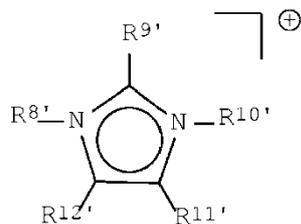
siendo Y un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno sustituido ($Y = O, NR^{1a}$),

20 R^{1a} hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, o un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo interrumpido por uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR' con R' igual a un resto C_1 - C_{30} -alquilo, en caso dado que contiene dobles enlaces, en especial $-CH_3$), lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático interrumpido por una o varias funcionalidades seleccionadas a partir del grupo $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático o cicloalifático funcionalizado terminalmente con OH, OR' , NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$ (con R' igual a un resto C_1 - C_{30} -alquilo que contiene dobles enlaces en caso dado), lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, o un poliéter de estructura en bloques o estadística según $-(R^5-O)_n-R^6$.

30 Son ejemplos de compuestos de nitrógeno del tipo citado anteriormente pirrolidina, dihidropirrol, pirrol, imidazolina, oxazolina, oxazol, isoxazol, indol, carbazol, piperidina, piridina, las picolinas y lutidinas isoméricas, quinolina e isoquinolina. Los compuestos de nitrógeno cíclicos de las Fórmulas generales (VII), (VIII) y (IX) pueden no estar sustituidos ($R^{10} = H$), estar sustituidos una o varias veces por el resto R^{10} , pudiendo ser diferentes los restos R^{10} en el caso de una sustitución múltiple por R^{10} .

35 Como cationes entran además en consideración iones que se derivan de compuestos saturados acíclicos, saturados o insaturados cíclicos, así como de compuestos aromáticos con más de un átomo de nitrógeno trienlazante respectivamente en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferentemente 5 a 6 eslabones. Estos compuestos pueden estar sustituidos tanto en los átomos de carbono como también en los átomos de nitrógeno. Éstos pueden estar además condensados mediante anillos de benceno y/o anillos de ciclohexano, en caso dado sustituidos, bajo formación de estructuras de varios núcleos. Son ejemplos de tales compuestos pirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, bencimidazol, N-metilimidazol, dihidropirazol, pirazolidina, piridazina, pirimidina, pirazina, piridazina, pirimidina, 2,3-, 2,5- y 2,6-dimetilpirazina, quinolina, ftalazina, quinazolina, fenazina y piperazina. Se han probado como componente en especial cationes derivados de imidazolina y sus derivados de alquilo y fenilo.

40 Como cationes entran además en consideración iones que contienen dos átomos de nitrógeno y se representan mediante la siguiente Fórmula (X)



(X)

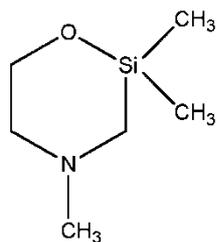
5 en los que

10 $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ pueden ser iguales o diferentes, y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8, en especial 1 a 4 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo interrumpido por uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR' con R' igual a un resto C_1 - C_{30} -alquilo, en caso dado que contiene dobles enlaces), lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático interrumpido por una o varias funcionalidades seleccionadas a partir del grupo -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático o cicloalifático funcionalizado terminalmente con OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂ con R' igual a un resto C_1 - C_{30} -alquilo que contiene dobles enlaces en caso dado, lineal o ramificado, en caso dado que contiene dobles enlaces, con 1 a 30 átomos de carbono, o un poliéter de estructura en bloques o estadística según $-(R^5-O)_n-R^6$, definiéndose R^5 , n y R^6 como se define anteriormente.

20 Los aniones X⁻ en el agente tensioactivo B se seleccionan preferentemente a partir del grupo de halogenuros, nitratos, sulfatos, hidrogenosulfatos, alquil- y arilsulfatos, polietersulfatos y -sulfonatos, sulfonatos, alquil- y arilsulfonatos, alquil- y arilcarboxilatos, sacarinas, polieterfosfatos y fosfatos.

Los agentes tensioactivos B empleables según la invención presentan preferentemente como aniones X⁻ un anión cloruro, fosfato o metilsulfato, preferentemente un anión metilsulfato.

25 La composición de aditivos a emplear según la invención contiene al menos un oxazasilinano. La composición según la invención contiene como oxazasilinano preferentemente 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano (Fórmula (III))



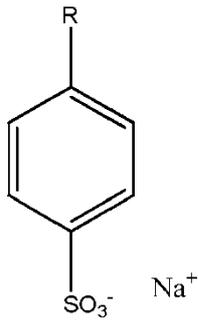
(III).

30 Éste corresponde a una forma preferente de realización de la invención si la composición de aditivos a emplear según la invención presenta al menos un compuesto de amina terciario C que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, así como además al menos un oxazasilinano.

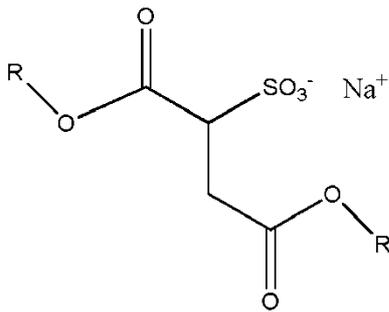
El agente tensioactivo A se selecciona preferentemente a partir de aquellos de la Fórmula (Ia)



35 con R^1 = resto orgánico, en especial resto hidrocarburo o resto -O-hidrocarburo, preferentemente R^1 = restos hidrocarburo saturados o insaturados con 5 a 30, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono, restos arilo o restos alquilarilo, y M^+ = catión, preferentemente catión metálico alcalino, preferentemente catión sodio. Son agentes tensioactivos iónicos A preferentes, por ejemplo, aquellos de las Fórmulas (Ib) a (Id)

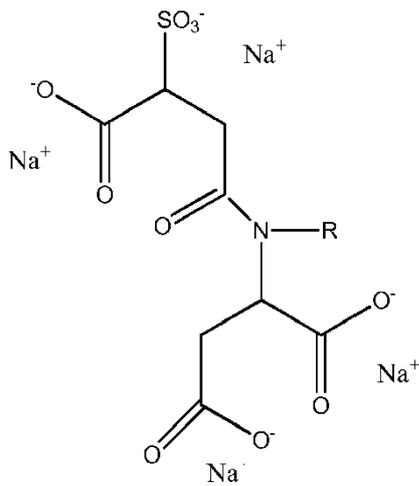


(1b)



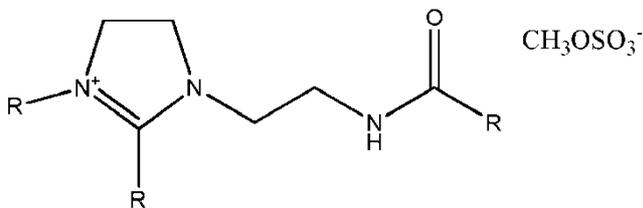
(1c)

5



(1d).

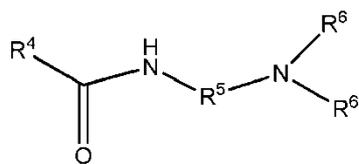
Son agentes tensioactivos iónicos B preferentes en especial compuestos de imidazolio, de modo especialmente preferente aquellos de la Fórmula (IV)



(IV).

10 Los restos R en las Fórmulas (1b) a (1d) y (IV) pueden ser restos hidrocarburo iguales o diferentes, saturados o insaturados, en caso dado alcoxilados, con 1 a 30, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono.

Las aminas C empleables según la invención son preferentemente no iónicas, es decir, no presentan carga eléctrica. Son aminas C preferentes, por ejemplo, aquellas de la Fórmula (V)



(V)

con

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

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

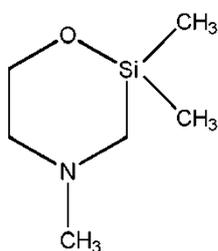
- 5 R⁶ = restos alquilo iguales o diferentes, preferentemente iguales, con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente restos metilo.

Como amina C es especialmente preferente una dimetilaminopropil-amida de ácido de coco

La cantidad de amina C se selecciona preferentemente de modo que se emplean 0,001 a 5 partes en peso, en especial 0,2 a 3 partes en peso de amina C por 100 partes en peso de polioli empleado en total.

- 10 En la composición de aditivos a emplear según la invención, la proporción másica de la suma de todos los agentes tensioactivos A y B respecto a la suma de todas las aminas C asciende preferentemente de 20 a 1 hasta 1:10, preferentemente 10 : 1 a 1:10, y de modo especialmente preferente de 5 : 1 hasta 1 a 5.

- 15 Si la composición de aditivos a emplear según la invención contiene uno o varios oxazasilinanos D, la proporción másica de la suma de todas las aminas C respecto a la suma de todos los oxazasilinanos D asciende preferentemente de 500 a 1 hasta 1:1, preferentemente de 200 : 1 a 5:1 y de modo especialmente preferente de 50 : 1 a 10 hasta 1. La composición de aditivos a emplear según la invención contiene como oxazasilinano preferentemente 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano de la Fórmula (III)



(III).

- 20 La composición de aditivos a emplear según la invención se puede emplear como tal o en combinación con otras sustancias empleadas para la producción de espumas de poliuretano.

- 25 Consecuentemente, además de los componentes A a D empleables, la composición de aditivos a emplear según la invención puede contener una o varias sustancias adicionales, empleables en la producción de espumas de poliuretano, seleccionadas a partir de agentes de nucleación, estabilizadores, agentes porógenos, reticulantes, emulsionantes, agentes ignífugos, antioxidantes, antiestáticos, biocidas, pastas de color, cargas sólidas, catalizadores de amina, catalizadores metálicos y sustancias tampón. Puede ser ventajoso que la composición de aditivos a emplear según la invención contenga uno o varios disolventes, preferentemente seleccionados a partir de glicoles, alcoxilatos o aceites de origen sintético y/o natural.

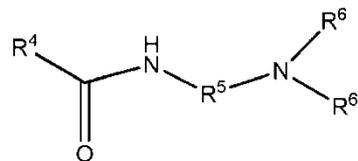
- 30 En el procedimiento según la invención, como componentes de polioli se emplean preferentemente mezclas de polioles que presentan al menos 25 % en peso, preferentemente 50 a 100 % en peso, por ejemplo ≥ 75 % en peso de polioles, que se basan en poliolefina (en especial polibutadieno), referido a la suma de polioles presentes. Corresponde a otra forma preferente de realización de la invención si se emplea como componente de polioli exclusivamente polioli de poliolefina.

- 35 La cantidad de composición de aditivos se selecciona preferentemente de modo que se emplean 0,001 a 10 partes en peso, en especial 0,2 a 5 partes en peso de composición de aditivos por 100 partes en peso de polioli empleado en total.

La cantidad de composición de aditivos se puede seleccionar preferentemente de modo que la proporción másica de todos los componentes de poliol empleados respecto a la suma de todas las aminas C empleadas ascienda de 2000 a 1 hasta 10 a 1, preferentemente de 1000 a 1 hasta 20 a 1, y de modo especialmente preferente de 250 a 1 hasta 50 a 1.

5 Corresponde a una forma preferente de realización de la invención si en el procedimiento según la invención se emplea una composición de aditivos que comprende al menos 2 componentes, concretamente

(i) como compuesto de amina terciaria C, que presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, al menos un compuesto de la Fórmula (V)



10 con (V)

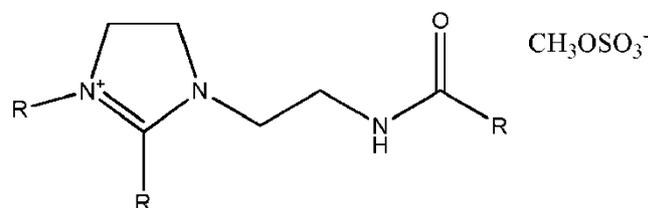
R⁴= restos hidrocarburo saturados o insaturados con 5 a 30, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono,

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

15 R⁶ = restos alquilo iguales o diferentes, preferentemente iguales, con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente restos metilo,

y precisamente en especial dimetilaminopropil-amida de ácido de coco,

(ii) como al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, al menos un compuesto de imidazolio, en especial un compuesto de imidazolio de la Fórmula (IV),

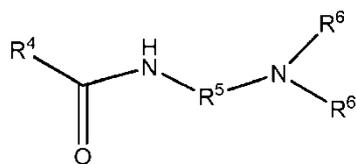


20 con R restos hidrocarburo iguales o diferentes, saturados o insaturados, en caso dado alcoxilados, con 1 a 30 átomos de carbono,

25 empleándose como componente de poliol una mezcla de polioles, que contiene al menos 25 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, ventajosamente al menos 75 % en peso, en especial 100 % en peso de poliol de poliolefina, referido a la cantidad de poliol total empleada.

Corresponde a una forma especialmente preferente de realización de la invención si en el procedimiento según la invención se emplea una composición de aditivos que comprende al menos 3 componentes, concretamente

(i) como compuesto de amina terciaria C, que presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, al menos un compuesto de la Fórmula (V)



(V)

con

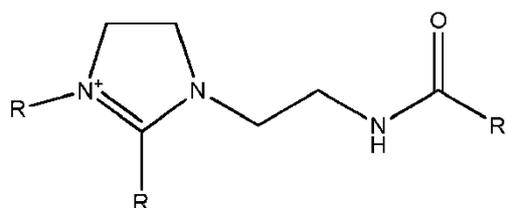
R⁴= restos hidrocarburo saturados o insaturados con 5 a 30, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono,

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

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

y precisamente en especial dimetilaminopropil-amida de ácido de coco,

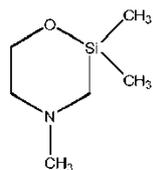
10 (ii) como al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, al menos un compuesto de imidazolio, en especial un compuesto de imidazolio de la Fórmula (IV),



(IV)

con R restos hidrocarburo iguales o diferentes, saturados o insaturados, en caso dado alcoxilados, con 1 a 30 átomos de carbono,

15 (iii) al menos un oxazasilinano, y precisamente en especial 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano de la Fórmula (III)



(III),

20 empleándose como componente de poliol una mezcla de polioles, que contiene al menos 25 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, ventajosamente al menos 75 % en peso, en especial 100 % en peso de poliol de poliiolefina, referido a la cantidad de poliol total empleada.

Corresponde a una forma especial de realización de la invención si en el procedimiento según la invención no se emplean sulfatos de éster de ácido graso.

25 La espuma de PU se genera preferentemente espumándose una mezcla que contiene al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor y/o agua, al menos un componente de isocianato y una mezcla de polioles que contiene un poliol de poliiolefina (en especial polibutadienpoliol) en presencia de la composición de aditivos según la invención.

30 Además de los citados componentes, la mezcla puede presentar otros componentes, como por ejemplo opcionalmente (otros) agentes propulsores, opcionalmente prepolímeros, opcionalmente agentes ignífugos y opcionalmente otros aditivos (que son diferentes a los citados en la composición de aditivos según la invención), como por ejemplo cargas, emulsionantes, emulsionantes que se basan en la reacción de compuestos hidroxifuncionales con isocianato, estabilizadores, como por ejemplo estabilizadores que contienen Si y que no

- 5 contienen Si, en especial estabilizadores orgánicos que contienen Si y que no contienen Si, y agentes tensioactivos, reductores de la viscosidad, colorantes, antioxidantes, estabilizadores UV o antiestáticos. Es obvio que el especialista, para la producción de los diferentes tipos de espuma blanda de poliuretano, es decir, espumas blandas de poliuretano calientes, frías o de éster, selecciona correspondientemente las sustancias necesarias a tal efecto en cada caso, como por ejemplo isocianato, polioli, prepolímero, estabilizadores, etc, para obtener el tipo de espuma blanda de poliuretano deseado en cada caso.
- 10 A continuación se indica una serie de derechos de protección, los componentes apropiados y procedimientos para la producción de los diferentes tipos de espuma blanda de poliuretano, es decir, espumas blandas de poliuretano calientes, frías, así como de éster: EP 0152878 A1, EP 0409035 A2, DE 102005050473 A1, DE 19629161 A1, DE 3508292 A1, DE 4444898 A1, EP 1061095 A1, EP 0532939 B1, EP 0867464 B1, EP1683831 A1 und DE102007046860 A1.
- 15 Se encuentran otros datos sobre sustancias de partida empleables, catalizadores así como sustancias auxiliares y aditivos, a modo de ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane, editorial Carl-Hanser München, 1ª edición 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.
- Los siguientes compuestos, componentes y aditivos se citan únicamente a modo de ejemplo y se pueden sustituir por otras sustancias conocidas por el especialista.
- Otros agentes tensioactivos que se emplean en la producción de espumas blandas de poliuretano se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir del grupo que comprende agentes tensioactivos no iónicos y/o agentes tensioactivos anfóteros.
- 20 Según la invención, también se pueden emplear como agentes tensioactivos emulsionantes poliméricos, como poliacrilatos de polialquilpolioxialquilo, polivinilpirrolidonas o acetatos de polivinilo. Como agentes tensioactivos/emulsionantes se pueden emplear igualmente prepolímeros que se obtienen mediante reacción de cantidades reducidas de isocianatos con polioles (los denominados oligouretanos), y que se presentan preferentemente disueltos en polioles.
- 25 Como estabilizadores de espuma se pueden emplear preferentemente aquellos que son conocidos por el estado de la técnica, y a los que se recurre también habitualmente para la estabilización de espumas de poliuretano. Según el estado de la técnica, los polímeros mixtos en bloques de polisiloxano-polioxialquileno empleables para la estabilización de espumas de poliuretano se producen frecuentemente mediante hidrosililación catalizada con metales nobles de polioxialquilenos insaturados con siloxanos SiH funcionales, los denominados siloxanos de hidrógeno, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 1 520 870. La hidrosililación se puede realizar por cargas o continuamente, como se describe, a modo de ejemplo, en el documento DE 198 59 759 C1.
- 30 Una variedad de textos adicionales, como por ejemplo los documentos EP 0 493 836 A1, US 5,565,194 o EP 1 350 804, dan a conocer respectivamente polímeros mixtos en bloques de polisiloxano-polioxialquileno de composición especial para el cumplimiento de perfiles de requisitos específicos para estabilizadores de espuma en diversas formulaciones de espuma de poliuretano.
- 35 Como biocidas se pueden emplear productos comerciales, como clorofeno, benzoisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-s-triazina), clorometilisotiazolinona, metilisotiazolinona o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano, que son conocidos bajo los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.
- 40 Frecuentemente, antes del espumado se mezclan todos los componentes excepto los polioles e isocianatos para dar una disolución de activador. Esta contiene preferentemente, entre otros, la composición de aditivos empleable según la invención, estabilizadores, catalizadores, o bien combinación de catalizadores, el agente propulsor, a modo de ejemplo agua, así como eventualmente otros aditivos, como agentes ignífugos, pinturas, biocidas, etc, según receta de la espuma blanda de poliuretano. Tal disolución de activador puede ser también una composición según la invención.
- 45 En el caso de los agentes propulsores se diferencia entre agentes propulsores químicos y físicos. A los agentes propulsores químicos pertenece, por ejemplo, agua, cuya reacción con los grupos isocianato conduce a la formación de CO₂. La densidad bruta de la espuma se puede controlar mediante la cantidad de agua añadida, situándose las cantidades de empleo de agua preferentes entre 0,5 y 7,5 partes, referidas a 100,0 partes de polioli. Además, alternativamente y/o también de manera adicional se pueden emplear agentes propulsores físicos, como dióxido de carbono, acetona, hidrocarburos, como n-, iso- o ciclopentano, ciclohexano, hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, tetrafluoretano, pentafluorpropano, heptafluorpropano, pentafluorbutano, hexafluorbutano y/o
- 50

dicloromonofluoretano. En este caso, la cantidad de agente propulsor físico se sitúa preferentemente en el intervalo entre 1 y 20 partes en peso, en especial 1 a 15 partes en peso, la cantidad de agua se sitúa preferentemente en el intervalo entre 0,5 y 10 partes en peso, en especial 1 a 5 partes en peso. De los agentes propulsores físicos es preferente dióxido de carbono, que se emplea preferentemente en combinación con agua como agente propulsor químico.

La disolución de activador puede contener adicionalmente todos los aditivos conocidos en el estado de la técnica para disoluciones de activador. Los aditivos se pueden seleccionar a partir del grupo que comprende agentes ignífugos, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, agentes porógenos, reticulantes y similares.

Para la producción de una espuma blanda de poliuretano se hace reaccionar preferentemente una combinación (mezcla) de polioliol que comprende polioliol de poliolefina (en especial polibutadienpolioliol), isocianato di- o polifuncional, composición de aditivos según la invención, catalizador de amina, compuesto orgánico de potasio, cinc y/o estaño u otros catalizadores que contienen metales, estabilizador, agente propulsor, preferentemente agua para la formación de CO₂ y, en caso necesario, adición de agentes propulsores físicos, en caso dado bajo adición de agentes ignífugos, estabilizadores UV, pastas colorantes, biocidas, cargas, reticulantes u otros agentes auxiliares de elaboración. Tal mezcla representa igualmente un objeto de la invención. Una mezcla que comprende la composición de aditivos a emplear según la invención y polioliol que comprende polioliol de poliolefina representa igualmente un objeto de la invención.

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

En particular cítense a modo de ejemplo: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianatos cicloalifáticos, como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,2'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano, y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI crudo), y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno. Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear por separado o en forma de sus mezclas.

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

Como poliisocianatos orgánicos se han probado especialmente y, por lo tanto, se aplican preferentemente:

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

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

Se denominan reticulantes compuestos polifuncionales de bajo peso molecular, reactivos frente a isocianatos. Son apropiadas sustancias terminadas en hidroxilo o amina, como glicerina, trietanolamina (TEOA), dietanolamina (DEOA) y trimetilolpropano. La concentración de empleo se sitúa habitualmente entre 0,1 y 5 partes, referidas a 100 partes de polioliol, según formulación, pero también puede ser diferente a ésta. En el caso de empleo de MDI con una funcionalidad $f > 2$ en el espumado de moldeo, éste adopta igualmente una función reticulante. Por lo tanto, el contenido en reticulantes de bajo peso molecular se puede reducir en el caso de cantidad creciente de MDI correspondiente.

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

Además de los componentes de polioli a base de polioli de poliolefina (en especial polibutadienpolioli), como otros componentes de polioli pueden estar contenidos en la mezcla todos los compuestos de polioli conocidos.

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

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

Para la producción de espumas blandas en bloque se emplean polieteralcoholes di- y/o trifuncionales, que presentan grupos hidroxilo secundarios, preferentemente más de 80 % en moles, en especial aquellos con un bloque de óxido de propileno o bloque estadístico de óxido de propileno y etileno en el extremo de cadena, o aquellas que se basan solo en bloques de óxido de propileno.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15 En la mezcla pueden estar presentes como catalizadores aquellos que catalizan la reacción de gelificación (polioliol de isocianato), la reacción de propulsión (isocianato-agua) o la di-, o bien trimerización de isocianato. Son ejemplos típicos las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N,N-dimetilhexadecilamina, oxazasilinano, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, N,N-dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, compuestos, o bien sales de cinc, compuestos, o bien sales de estaño, preferentemente ricinoleato de estaño, y sales potásicas, como acetato potásico y 2-etilhexanoato potásico. Como catalizadores se emplean preferentemente aquellos que presentan ricinoleato de estaño y/o N,N-dimetilhexadecilamina.

20

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

25 Por medio del procedimiento según la invención es obtenible una espuma de poliuretano, en especial una espuma blanda de poliuretano. Esta espuma de poliuretano, con una densidad menor que 100 kg/m³, corresponde a otro objeto de la presente invención. La respectiva espuma de poliuretano se distingue en especial por que el componente de polioliol empleado para la producción se basa al menos parcialmente en poliolefinas (en especial polibutadieno). La densidad de la espuma de poliuretano según la invención es preferentemente menor que 50 kg/m³.

30 Con la espuma de poliuretano según la invención son accesibles artículos que contienen esta espuma de poliuretano o están constituidos por ésta. Estos artículos constituyen otro objeto de la invención. Tales artículos pueden ser, por ejemplo, tapicerías o colchones.

Otro objeto de esta invención es además una composición apropiada para la producción de espumas de poliuretano, que comprende una mezcla de polioliol y una composición de aditivos, como se describe anteriormente, estando contenidos, respecto a la masa de polioliol total, al menos 15 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, ventajosamente al menos 75 % en peso, o al menos 80 % en peso, en especial al menos 90 % en peso o 95 % en peso de polioliol de poliolefinas. Tal composición según la invención puede contener en especial solo la composición de aditivos y el polioliol de poliolefinas. La composición de aditivos es soluble sin más en el polioliol de poliolefinas.

35

El concepto de la composición en este sentido comprende también composiciones multicomponente en las que se pueden mezclar dos o más componentes para generar una reacción química, que conduce a la producción de espuma de poliuretano. El concepto de composición comprende en especial la combinación (mezcla) de al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor, al menos un componente de isocianato y al menos un componente de polioliol, estando contenido al menos 15 % en peso de polioliol de poliolefinas, referido a la cantidad de polioliol total.

40

Una composición preferente según la invención para la producción de espuma de poliuretano puede contener polioliol en cantidades de 25 a 80 % en peso, agua en cantidades de 1 a 5 % en peso, catalizador en cantidades de 0,05 a 1 % en peso, agente propulsor físico en cantidades de 0 a 25 % en peso (por ejemplo 0,1 a 25 % en peso), estabilizadores (como por ejemplo estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores orgánicos que contienen Si y que no contienen Si, y agentes tensioactivos) en cantidades de 0,2 a 5 % en peso, isocianato en cantidades de 20 a 50 % en peso, y la composición de aditivos a emplear según la invención en cantidades de 0,001 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso, estando contenido al menos 15 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, en especial al menos 75 % en peso de polioliol de poliolefinas, referido a la masa de polioliol total.

50

En relación con formas preferentes de realización de estas composiciones citadas anteriormente se remite expresamente a la anterior descripción.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de una composición de aditivos que contiene al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como

5 al menos un compuesto de amina terciario C, que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, así como

al menos un oxazasilinano D,

para la producción de una espuma de poliuretano con una densidad < 100 kg/m³ mediante reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, empleándose al menos 15 % en moles de polioliol de poliolefina, referido a la cantidad de polioliol total empleada.

10 Respecto a formas de realización preferentes de este empleo citado anteriormente se remite de manera expresa a la anterior descripción.

Ejemplos

Producción de espumas de poliuretano

15 Para la producción de espumas de poliuretano se emplearon respectivamente 400 g de polioliol, los demás componentes de la formulación se calcularon correspondientemente. En este caso, a modo de ejemplo 1,0 parte de un componente significaba 1 g de esta sustancia por 100 g de polioliol.

20 Para el espumado se mezclaron convenientemente el polioliol, agua, catalizador (amina(s) y/o el compuesto de estaño), estabilizador y composición de aditivos según la invención bajo agitación. Tras adición de isocianato se agitó con un agitador 7 segundos a 3000 rpm, y se vertió la mezcla en una caja de madera revestida con papel (superficie base 27 cm x 27 cm). Las espumas blandas de poliuretano producidas se sometieron a los ensayos técnicos de aplicación descritos a continuación.

25 Para la demostración de la presente invención se emplearon dos recetas para espumas blandas de poliuretano. Ambas recetas son propulsadas por agua y ascienden libremente (la espuma puede ascender sin impedimento; no espumas de moldeo). La cantidad de agua se seleccionó con 4,0 partes por 100 partes de mezcla de polioliol. Debido a esta cantidad de agua se puede esperar un peso volumétrico de aproximadamente 25 kg/m³. Por consiguiente, respecto a peso volumétrico y cantidad de agua, la formulación es típica para calidades de espuma blanda de poliuretano, que se emplean actualmente en la industria para aplicaciones de tapizados o colchones, aparte de que la industria no emplea hasta la fecha ningún polibutadienpolioliol a tal efecto. Ambas recetas se diferencian respecto a la cantidad empleada de polibutadienpolioliol. En la receta 1 (Tabla 1) se emplea exclusivamente polibutadienpolioliol. En la receta 2 (Tabla 2) se emplea una mezcla 1:1 de polibutadienpolioliol y polieterpolioliol estándar. Además de los componentes de polioliol y el agua, aún están contenidos catalizadores (catalizador de estaño, 2 catalizadores de amina), un estabilizador de espuma a base de silicona (TEGOSTAB® BF 2370) y diisocianato de toluileno. Se añadieron diversos aditivos para analizar la acción sobre la formación de espuma. En cada caso se produjo en primer lugar una espuma de referencia sin otros aditivos.

35 Tabla 1: receta 1 (datos en partes en peso)

100 partes	Polibutadienpolioliol Poly bd® R-45HTLO (Cray Valley, Francia)*1
4,0 partes	Agua total (en el caso de aditivos con contenido en agua, la cantidad de agua añadida se debe reducir correspondientemente)
1,0 parte	Estabilizador TEGOSTAB® BF 2370 (Evonik Goldschmidt GmbH): estabilizador de espuma a base de silicona
0,2 partes	TEGOAMIN®33 (Evonik Goldschmidt GmbH): disolución de 33 % de trietilendiamina en dipropilenglicol
0,2 partes	TEGOAMIN® DMEA (Evonik Goldschmidt GmbH): N,N-dimetiletanolamina
0,6 partes	KOSMOS®29 (Evonik Goldschmidt GmbH): octoato de estaño
Variable	Aditivo según la invención
48,0	Isocianato (diisocianato de toluileno T80) (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6) (Bayer Material Science AG) <105>

*1 = polibutadienpolioliol con un índice de OH de 47,1 mg de KOH/g y una funcionalidad de OH media de 2,5 por molécula; peso molecular 2800 g/mol.

ES 2 770 665 T3

Tabla 2: receta 2 (datos en partes en peso)

50 partes	Polibutadienpoliol Poly bd® R-45HTLO (Cray Valley, Francia)* ¹
50 partes	Polieterpoliol estándar VORANOL® CP 3322 (Dow Chemical)* ²
4,0 partes	Agua total (en el caso de aditivos con contenido en agua, la cantidad de agua añadida se debe reducir correspondientemente)
1,0 parte	Stabilisator TEGOSTAB® BF 2370 (Evonik Goldschmidt GmbH): estabilizador de espuma a base de silicona
0,2 partes	TEGOAMIN®33 (Evonik Goldschmidt GmbH): disolución de 33 % de trietilendiamina en dipropilenglicol
0,2 partes	TEGOAMIN® DMEA (Evonik Goldschmidt GmbH): N,N-dimetiletanolamina
0,6 partes	KOSMOS®29 (Evonik Goldschmidt GmbH): octoato de estaño
Variable	Aditivo según la invención
48,0	Isocianato (diisocianato de toluileno T80) (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6) (Bayer Material Science AG) <105>

*1 = polibutadienpoliol con un índice de OH de 47,1 mg de KOH/g y una funcionalidad de OH media de 2,5 por molécula; peso molecular 2800 g/mol.
*2 = Voranol® CP 3322, disponible en la firma Dow Chemical, en este caso se trata de un polietertriol con el índice de OH 47 mg KOH/g.

Agentes tensioactivos iónicos empleados:

- 5 Agente tensioactivo 1: MARLON® AM 80, (ácido benceno sulfónico, derivados de C10-13-alquilo, sales sódicas, disponible en Sasol), contenido en agua: 8 % en peso

Agente tensioactivo 2: sulfonato de petróleo (Additiv Chemie Luers GmbH & Co Kg.)

Agente tensioactivo 3: REWOQUAT® W 3690 (Evonik Goldschmidt GmbH, compuestos de imidazolio, 2-(C17- y C17-alquilo insaturado)-1-[2-(C18- y C18-amido insaturado)etil]-4,5-dihidro-1-metil-, metilsulfatos >=75 a <=77%; 2-propanol, >=23 a <=25%)

- 10 Amina terciaria empleada:

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

Oxazasilinano empleado:

2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinanos (Apollo Scientific Ltd.), contenido en agua: anhidro

- 15 Ensayos técnicos de aplicación

Las espumas producidas se evaluaron por medio de las siguientes propiedades físicas:

- a) descenso del material celular una vez concluida la fase de ascenso (= retroceso).

- 20 El retroceso, o bien el descenso, resulta de la diferencia de la altura de espuma tras soplado directo y 3 min después del soplado de la espuma. La altura de espuma se mide en este caso mediante una aguja fijada a una regla de división centimétrica en el máximo en el centro de la cima de espuma. En este caso, un valor negativo describe el descenso de la espuma tras el soplado, un valor positivo describe correspondientemente el descenso de la espuma.

- b) Altura de espuma es la altura de la espuma formada de ascenso libre después de 3 minutos.

- c) Tiempo de ascenso

- 25 El intervalo de tiempo entre el final del mezclado de los componentes de reacción y el soplado de la espuma de poliuretano.

ES 2 770 665 T3

d) Peso volumétrico

La determinación se efectúa como se describe en la norma ASTM D 3574 – 08 bajo el ensayo A, mediante medición de la densidad de núcleo.

- 5 e) La permeabilidad al aire de la espuma se determinó mediante una medición de presión dinámica en el material celular. La presión dinámica medida se indicó en mm de columna de agua, caracterizando entonces los valores de presión dinámica más reducidos la espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de 0 a 300 mm.
- f) Número de células por cm (índice de células): éste se determina a lo largo de una línea mediante recuento con ayuda de una lupa, tomándose el valor medio de 3 mediciones.

10 Resultados de los espumados

Los resultados de los ensayos técnicos de aplicación para las diversas recetas y aditivos empleados se reflejan en la Tabla 3 y 4.

Tabla 3: resultados de espumado en el caso de empleo de 100 % en peso de polibutadienpoliol, referido a la cantidad total de poliol (producido según la receta 1 en la Tabla 1)

Ensayo	Aditivo	Cantidad de empleo [pphp]	Tiempo de ascenso [s]	Retroceso [cm]	Altura de espuma [cm]	Peso volumétrico [kg/m ³]	Presión dinámica de columna de agua [mm]	Número de células [1/cm]	Comentario
1	Sin aditivo	-	132	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
2	Marlon AM 80	0,84	147	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
3	Sulfonato de petróleo	0,84	153	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
4	Rewoquat W 3690	0,84	168	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
5	Tegoamid D5040	0,84	121	-8,0	16,5	Inhomogéneo, fuerte compactación en la mitad inferior*	-*	Tamaños de grietas y rechupes*	Colapso parcial, compactaciones
6	Oxazasilinano	0,025	103	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
7	Mezcla de Rewoquat W 3690, Tegoamid D5040, oxazasilinano (49,25%, 49,25%, 1,50%) (composición de aditivos según la invención)	1,7	145	-0,1	27,5	24,2	40	15	Estructura de espuma abierta, de células finas y homogénea

*= una determinación de los parámetros físicos peso volumétrico, permeabilidad al aire y número de células no es conveniente en una distribución inhomogénea a través de los cuerpos de ensayo. En el caso de un colapso parcial de la espuma blanca de poliuretano que se forma se producen fuertes compactaciones en la zona del fondo. [pphp] = partes en peso por 100 partes en peso de poliol

Tabla 4: resultados de espumado en el caso de empleo de 50 % en peso de polibutadienpoliol, referido a la cantidad total de poliol (producido según la receta 2 en la Tabla 2)

Ensayo	Aditivo	Cantidad de empleo [pphp]	Tiempo de ascenso [s]	Retroceso [cm]	Altura de espuma [cm]	Peso volumétrico [kg/m ³]	Presión dinámica de la columna de agua [mm]	Número de células [1/cm]	Comentario
8	Sin aditivo	-	136	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
9	Marlon AM 80	0,84	151	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
10	Sulfonato de petróleo	0,84	150	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
11	Rewoquat W 3690	0,84	155	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
12	Tegoamid D5040	0,84	125	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
13	Oxazasilinano	0,025	111	-	< 5 cm	-	-	-	Colapso
14	Mezcla de Rewoquat, oxazasilinano (49,25%, 1,50%) (composición de aditivos según la invención)	1,7	137	-0,5	26,8	25,1	25	10	Estructura de espuma abierta, de células finas y homogénea

[pphp] = partes en peso por 100 partes en peso de poliol
 *= una determinación de los parámetros físicos peso volumétrico, permeabilidad al aire y número de células no es conveniente en una distribución inhomogénea a través de los cuerpos de ensayo. En el caso de un colapso parcial de la espuma blanda de poliuretano que se forma se producen fuertes compactaciones en la zona del fondo.

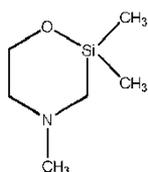
5 En ambas series de ensayo se mostró que un espumado de polibutadienpoliol sin la adición de aditivos apropiados conduce a inestabilidades y colapso (Ensayo 1 a 8). La adición de dos sulfonatos comerciales no modifica nada en la inestabilidad, y además se observó un colapso (Ensayos 2 & 3 y 9 & 10). Lo mismo se observó en el caso de adición de Rewoquat (Ensayos 4 y 11). En el caso de empleo de Tegoamid D 5040 resultó un colapso parcial en el ensayo con 100 % de polibutadienpoliol (Ensayo 5). La altura de espuma definitiva es sensiblemente menor que la altura de espuma esperada (16,5 cm frente a aproximadamente 28 cm), y la espuma formada presenta fuertes compactaciones en la zona inferior. En el caso de empleo de una mezcla de polieterpoliol y polibutadienpoliol se observó un colapso (Ensayo 12). La adición exclusiva de un oxazasilinano acortó significativamente el tiempo de ascenso, pero no condujo a la formación de una espuma estable (Ensayo 6 y 13).

15 Sorprendentemente, en el caso de empleo de los aditivos a emplear según la invención, en ambas recetas se obtiene una espuma estable solo con retroceso mínimo (Ensayo 7 y 14). En este caso, las propiedades físicas están distribuidas a través del cuerpo de espuma de manera homogénea, de modo que era apropiada una determinación de estas propiedades. El peso volumétrico de la espuma blanda de poliuretano formada está en el intervalo deseado con 24,2 kg/m³ y 25,1 kg/m³. El tiempo de ascenso, con 145 s y 137 s, está en un intervalo que es típico también para la producción de espumas blandas de poliuretano industriales a base de polieterpoliol. La espuma blanda de poliuretano formada en los ensayos 7 y 14 es de células abiertas (presión dinámica < 100 mm de columna de agua), y tiene una finura celular (Ensayo 7: 15 células/cm; Ensayo 14: 10 células/cm), como se puede encontrar también en espumas blandas de poliuretano industriales basadas en polieterpoliol.

20

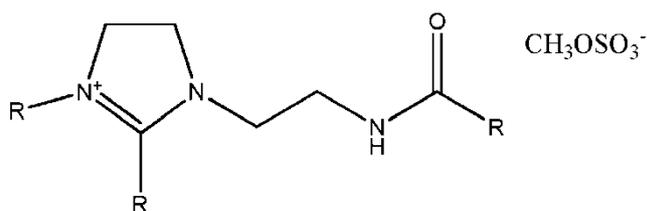
REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de espumas de poliuretano con una densidad $< 100 \text{ kg/m}^3$ mediante reacción de uno o varios componentes de polioli con uno o varios componentes de isocianato, empleándose al menos 15 % en peso de polioli de poliolefina, referido a la cantidad de polioli total empleada, caracterizado por que se emplea como aditivo una composición de aditivos que contiene al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como al menos una amina terciaria C, que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, así como al menos un oxazasilinano D.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, como componente de polioli, se emplea una mezcla de polioli que contiene al menos 25 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, en especial al menos 75 % en peso de polioli de poliolefina, referido a la cantidad de polioli total empleada.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el polioli de poliolefina se selecciona a partir de polibutadienpolioli, polibutadienpolioli hidrogenado y/o poliisoprenpolioli.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplean 0,001 a 5 partes en peso, en especial 0,2 a 3 partes en peso de amina C por 100 partes en peso del polioli empleado en total.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición de aditivos presenta al menos un oxazasilinano, tratándose de un 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano según la Fórmula (III)



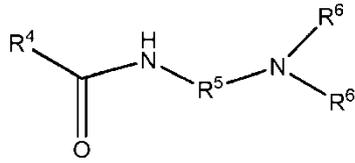
(III).

- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la proporción másica de la suma de todas las aminas C respecto a la suma de todos los oxazasilinanos D asciende de 500:1 a 1:1, preferentemente de 200:1 a 5:1, y de modo especialmente preferente de 50 : 1 a 10:1.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en la composición de aditivos está contenido como agente tensioactivo iónico B un compuesto de imidazolio de la Fórmula (IV),



(IV)

- con R restos hidrocarburo iguales o diferentes, saturados o insaturados, en caso dado alcoxilados, con 1 a 30 átomos de carbono.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la cantidad de composición de aditivos se selecciona de modo que se emplean 0,001 a 10 partes en peso, en especial 0,2 a 5 partes en peso de composición de aditivos por 100 partes en peso del polioli empleado en total.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la composición de aditivos comprende al menos 3 componentes, concretamente
- (i) como compuesto de amina terciaria C, que presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, al menos un compuesto de la Fórmula (V)



(V)

con

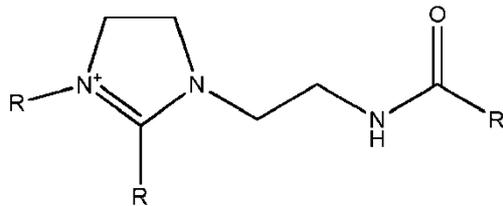
R⁴= restos hidrocarburo saturados o insaturados con 5 a 30, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono,

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

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

y precisamente en especial dimetilaminopropil-amida de ácido de coco,

10 (ii) como al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, al menos un compuesto de imidazolio, en especial un compuesto de imidazolio de la Fórmula (IV),

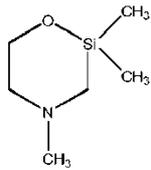


CH₃OSO₃⁻

(IV)

con R restos hidrocarburo iguales o diferentes, saturados o insaturados, en caso dado alcoxilados, con 1 a 30 átomos de carbono,

15 (iii) al menos un oxazasilinano, y precisamente en especial 2,2,4-trimetil-1,4,2-oxazasilinano de la Fórmula (III)



(III),

20 empleándose como componente de polioli una mezcla de polioles, que contiene al menos 25 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, ventajosamente al menos 75 % en peso, en especial 100 % en peso de polioli de poliolefina, referido a la cantidad de polioli total empleada.

10.- Espuma de poliuretano obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11.- Espuma de poliuretano según la reivindicación 10, siendo la densidad de la espuma blanda de poliuretano menor que 50 kg/m³.

12.- Artículo que contiene o está constituido por una espuma de poliuretano según la reivindicación 10 u 11.

25 13.- Composición apropiada para la producción de espumas de poliuretano, caracterizada por que comprende una mezcla de polioli y una composición de aditivos, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, estando contenido al menos 15 % en peso de polioli de poliolefina, referido a la cantidad de polioli total.

14.- Composición según la reivindicación 13, caracterizada por que, respecto a la cantidad de poliol total, está contenido al menos 50 % en peso, preferentemente al menos 75 % en peso, en especial al menos 90 % en peso de poliol de poliolefina.

5 15.- Empleo de una composición de aditivos que contiene al menos un agente tensioactivo iónico B, seleccionado a partir de un compuesto amónico cuaternizado, así como al menos un compuesto de amina terciario C, que no es un oxazasilinano y presenta un peso molecular de al menos 150 g/mol, así como al menos un oxazasilinano D,

para la producción de espumas de poliuretano con una densidad $< 100 \text{ kg/m}^3$ mediante reacción de uno o varios componentes de poliol con uno o varios componentes de isocianato, empleándose al menos 15 % en moles de poliol de poliolefina, referido a la cantidad de poliol total empleada.