



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 216**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07795191 .1**

96 Fecha de presentación : **22.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2029651**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54

Título: **Procedimiento de producción de espumas rígidas y semi-rígidas con pequeñas cantidades de diisocianato usando polioles poliméricos caracterizados por un alto contenido de sólidos y un alto índice de hidroxilo y las espumas resultantes.**

30

Prioridad: **31.05.2006 US 443811**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.07.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.07.2010

73

Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US

72

Inventor/es: **Hager, Stanley L.;**
Adkins, Rick L. y
Chauk, Shrinivas S.

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 343 216 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).

ES 2 343 216 T3

DESCRIPCIÓN

5 Procedimiento de producción de espumas rígidas y semi-rígidas con pequeñas cantidades de diisocianato usando polioles poliméricos caracterizados por un alto contenido de sólidos y un alto índice de hidroxilo y las espumas resultantes.

Antecedentes de la invención

10 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de espumas rígidas y semi-rígidas a bajos niveles de isocianato, y a las espumas producidas mediante este procedimiento. El procedimiento comprende hacer reaccionar a un componente de poliisocianato con un componente reactivo con isocianato, en presencia de al menos un agente de soplado, al menos un tensioactivo y al menos un catalizador. Los componentes reactivos con isocianato adecuados se caracterizan por tener un contenido de sólidos de al menos el 40% en peso, y un índice de hidroxilo global de la restante porción líquida, no sólida de al menos 160. Además, el componente reactivo con isocianato comprende al
15 menos el 50% en peso de un poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 30% en peso y en el que el poliol de base tiene un índice de hidroxilo de al menos 70.

Las espumas rígidas y semi-rígidas son útiles en el envasado y en otras aplicaciones de gestión de energía tales como espumas disipadoras de energía para aplicaciones en automoción. Éstas también se usan para proporcionar soporte y otorgar rigidez en diversas construcciones compuestas tales como techos de automóviles y diversas estructuras de tipo sándwich.

En la técnica se conocen y describen espumas que absorben energía. Véase, por ejemplo, Las Patentes de Estados Unidos N° 6.265.457 y 6.777.457.

25 Las espumas que absorben energía del documento WO 98/16567 comprenden 100 partes en peso de un componente reactivo con isocianato que está constituido por (a) de 30 a 70 partes en peso de un poliol que tiene un peso molecular de 2500 a 6500, una funcionalidad de 2,5 a 6 y un contenido de hidroxilo primario de al menos el 40% en peso, y que opcionalmente contiene un polímero dispersado de forma estable en el poliol, con (b) de 70 a 30 partes en peso de un poliol rígido que tiene un peso molecular de 300 a 1000, una funcionalidad de 2,5 a 6 y un valor de hidroxilo en el intervalo de 200 a 600. Este componente reactivo con isocianato hace posible preparar espumas que tienen una densidad de menos de 50 kg/m³.

35 Las Patentes de Estados Unidos N° 6.265.457 y 6.777.457 describen espumas poliméricas a base de isocianato que comprenden una matriz polimérica a base de isocianato que tiene un material particulado cristalino dispuesto en la matriz. El procedimiento para producir estas espumas comprende poner en contacto a un isocianato, un compuesto que contiene hidrógeno activo, agua y un material particulado que tiene una entalpía de transición de fase endotérmica de al menos aproximadamente 50 J/g para producir una mezcla de reacción, y expandir la mezcla de reacción para formar la espuma polimérica a base de isocianato.

40 Las espumas de poliuretano en bloque rígidas y el procedimiento para la preparación se describen en el documento JP 05186559. Estos comprenden la reacción de prepolímeros terminados en NCO de polioles rígidos y TDI o MDI polimérico, y polioles rígidos que contienen de 10 a 100 partes de polioles de poliéter preparados alcoxilando trimetilolpropano, y un agente de soplado que comprende diclorotrifluoretano.

45 El poliuretano flexible termoformable y su uso como materiales para envasado se conoce y se ha descrito. Véase el artículo de S. E. Wujcik *et al* titulado "Thermoformable Flexible Polyurethane: A Unique Packaging Material", presentado en la 32ª Annual Polyurethane Technical Marketing Conference, 1-4 de octubre de 1999, págs. 223-226. Las espumas descritas en este artículo también tienen excelentes características de absorción de energía, y permiten que los productos acolchados se fabriquen a medida para especificaciones detalladas necesarias para protección de una gran variedad de partes en un amplio espectro ambiental. Estas espumas de poliuretano se preparan a partir de MDI o TDI, con un nuevo poliol de injerto (es decir, Pluracol® Polyol 1150) y tienen una resistencia a la compresión mejorada. Se describe espumas de TDI que tienen resistencias a la compresión del 50% hasta 35,9 kPa (5,2 psi) a una densidad de 33,64 kg/m³ (2,1 pcf). También se describe una espuma de MDI con una resistencia a la compresión del 50% de
55 82,7 kPa (12 psi) y una densidad de 32,04 kg/m³ (2,0 pcf), pero no se proporciona información sobre el nivel de MDI.

Las ventajas de la presente invención incluyen la producción de espumas rígidas y semi-rígidas que muestran una mayor resistencia a la compresión en función de la densidad cuando se producen. En particular, pueden producirse espumas con alta resistencia a la compresión de menor densidad con niveles más bajos de reactivo con isocianato y menos generación de calor durante el procedimiento de producción. Esto es particularmente beneficioso para evitar la descomposición exotérmica e incluso el fuego en la producción de grandes bloques de espuma mediante un procedimiento de espumado de bloque en plancha ("slabstock") o en caja de una sola etapa. El procedimiento también permite el uso de isocianatos o mezclas de isocianato que tienen un mayor contenido de NCO libre incluyendo TDI que está disponible en muchas instalaciones de producción de espuma. La flexibilidad de producción proporcionada por el uso de TDI y el uso de menos isocianato también puede ayudar a superar restricciones de la producción de espuma rígida y semi-rígida causadas por escaseces temporales o de larga duración de isocianatos con mayor contenido de NCO libre o de productos químicos de isocianato en general.

ES 2 343 216 T3

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a espumas rígidas y semi-rígidas y a procedimientos para la producción de estas espumas. Las espumas de la presente invención comprenden el producto de reacción de:

- 5 (A) menos de 75 partes en peso, en base a 100 partes en peso de componente (B), de al menos un poliisocianato; y
- 10 (B) un componente reactivo con isocianato que tiene un contenido total de sólidos de al menos el 40% en peso y un índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida de al menos 160, y que comprende:
- 15 (1) al menos el 50% en peso de un polioliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 30% en peso, en el que el polioliol de base del polioliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de al menos 70 y una funcionalidad de 2 a 8, y
- 20 (2) no más del 50% en peso de uno o más segundos polioliol, con los segundos polioliol siendo diferentes del polioliol polimérico (1),
con la suma de los % en peso de polioliol (1) y (2) totalizando el 100% en peso de (B);
- 25 en presencia de
- (C) al menos un agente de soplado;
- (D) al menos un tensioactivo; y
- (E) al menos un catalizador.

El procedimiento para la preparación de estas espumas rígidas y semi-rígidas comprende

- 30 (I) hacer reaccionar
- (A) menos de 75 pep, en base a 100 pep de componente (B), de al menos un poliisocianato; con
- 35 (B) un componente reactivo con isocianato que tiene un contenido total de sólidos de al menos el 40% en peso, un índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida de al menos 160, y que comprende:
- 40 (1) al menos el 50% en peso de un polioliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 30% en peso, en el que el polioliol de base del polioliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de al menos 70 y una funcionalidad de 2 a 8, y
- 45 (2) no más del 50% en peso de uno o más segundos polioliol, con los segundos polioliol siendo diferentes del polioliol polimérico (1),
con la suma de los % en peso de polioliol (1) y (2) totalizando el 100% en peso de (B);
- en presencia de
- (C) al menos un agente de soplado;
- 50 (D) al menos un tensioactivo; y
- (E) al menos un catalizador.

55 Las espumas rígidas y semi-rígidas de la presente invención se caracterizan por tener una deflexión por fuerza de compresión ajustada al 50% (CFD ajustada al 50%) de al menos 48,3 kPa (7,0 psi (libras/pulgada²)) cuando se ajusta a una densidad de espuma de 32,0 kg/m³ (2,0 libras/pie³) usando la siguiente ecuación:

60
$$\text{CFD ajustada al 50\% (kPa)} = \frac{[(\text{CFD medida al 50\% (kPa)} \times 32,0 \text{ kg/m}^3 \times 32,0 \text{ kg/m}^3)]}{[\text{Densidad (kg/m}^3) \times \text{Densidad (kg/m}^3)]}$$

65
$$(\text{CFD ajustada al 50\% (lib/pulg}^2) = \frac{[(\text{CFD medida al 50\% (lib/pulg}^2) \times 2,0 \text{ (lib/pie}^3) \times 2,0 \text{ lib/pie}^3)]}{[\text{Densidad (lib/pie}^3) \times \text{Densidad (lib/pie}^3)]})$$

Descripción detallada de la invención

Como se usa en este documento, el término “pep” se refiere a partes en peso.

5 Como se usa en este documento, el índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para la hidrólisis completa del derivado completamente ftalilado preparado a partir de 1 gramo de polioli. El índice de hidroxilo también puede definirse mediante la ecuación:

$$OH = (56,1 \times 1000)/\text{Peso Eq.}$$

10

en la que:

OH: representa el índice de hidroxilo del polioli,

15

Peso Eq. representa el peso equivalente medio del polioli.

20 Como se usa en este documento, la funcionalidad del polioli representa la funcionalidad nominal media del polioli, es decir el número medio de grupos hidroxilo por molécula de cebador usada para producir el polioli.

25 El término “polioli polimérico” se refiere a aquellas composiciones que pueden producirse polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un polioli de base en presencia de un catalizador de radicales libres para formar una dispersión estable de partículas poliméricas en el polioli de base.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliisocianato (A) está presente en una cantidad de menos de 75 partes en peso, preferiblemente menos de 65 pep, y más preferiblemente menos de 55 pep, en base a 100 pep del componente (B) reactivo con isocianato.

30 Los poliisocianatos adecuados para usarlos como componente (A) de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, diisocianatos monoméricos, prepolímeros de NCO, y poliisocianatos líquidos. Los diisocianatos monoméricos adecuados pueden estar representados por la fórmula $R(NCO)_2$ en la que R representa un grupo orgánico obtenido retirando los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que tiene un peso molecular de 56 a 1.000, preferiblemente de 84 a 400. Los diisocianatos preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención son los representados por la fórmula anterior en la que R representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 6 a 13 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Los diisocianatos monoméricos preferidos son aquellos en los que R representa un grupo hidrocarburo aromático.

40 Los ejemplos de los diisocianatos orgánicos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano, diisocianato de 2,4'-diciclohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)metano, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil ciclohexano, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolueno, diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, diisocianato de 2,2'-,2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato naftaleno y mezclas de los mismos. También pueden usarse poliisocianatos aromáticos que contienen 3 o más grupos isocianato tales como triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano y poli(fenilisocianatos) de polimetileno obtenidos mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

50 De acuerdo con la presente invención, al menos una porción de la composición de poliisocianato puede estar presente en forma de un prepolímero de NCO. Los prepolímeros de NCO, que también pueden usarse como la composición de poliisocianato de acuerdo con la presente invención, se preparan a partir de los poliisocianatos descritos anteriormente y compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato, preferiblemente al menos dos grupos hidroxilo. Los prepolímeros se prefieren menos en la presente invención, sin embargo, y, cuando se usan, la cantidad de prepolímero no puede superar 75 pep, en base a 100 pep del componente (B) reactivo con isocianato. Los productos obtenidos haciendo reaccionar a poliisocianatos exclusivamente con compuestos de bajo peso molecular son aductos de poliisocianato que contienen grupos uretano y que no se considera que sean prepolímeros de NCO. Estos pueden emplearse en la presente invención.

65 Se prefiere que los poliisocianatos de la presente invención sean poliisocianatos aromáticos. Algunos ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados son diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato naftaleno y mezclas de los mismos. También pueden usarse poliisocianatos aromáticos que contienen 3 o más grupos isocianato tales como triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano y poli(fenilisocianatos) de polimetileno (pMDI) obtenidos mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído. Un poliisocianato más preferido comprende diisocianato de tolueno.

ES 2 343 216 T3

En una realización preferida de la presente invención, el componente de poliisocianato comprende más del 50% en peso de diisocianato de tolueno, más preferiblemente más del 70% en peso de diisocianato de tolueno, y de la forma más preferible el 100% en peso de diisocianato de tolueno. En la realización preferida, cuando el componente de poliisocianato comprende más del 50% en peso de diisocianato de tolueno y más preferiblemente más del 70% en peso de diisocianato de tolueno, se prefiere que el resto del componente de poliisocianato comprenda MDI o pMDI.

El componente reactivo con isocianato adecuado (B) para la presente invención se caracteriza por tener un contenido total de sólidos de al menos el 40% en peso y un índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida de al menos 160. Se prefiere que el componente reactivo con isocianato (B) tenga una funcionalidad media de al menos 2. El contenido total de sólidos del componente reactivo con isocianato (B) es preferiblemente al menos el 45% en peso, y más preferiblemente al menos el 50% en peso. El índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida del componente reactivo con isocianato (B) es preferiblemente al menos 180, más preferiblemente al menos 200, y de la forma más preferible al menos 220. Además, la funcionalidad media de la porción líquida del componente reactivo con isocianato (B) es más preferiblemente de al menos 2 a 8, y de la forma más preferible de al menos 2 a 4.

El componente reactivo con isocianato (B) de la presente invención comprende

- (1) al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, y más preferiblemente al menos el 80% en peso, de un poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de más del 30% en peso, y en el que el poliol de base del poliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de al menos 70 y una funcionalidad de 2 a 8; y
- (2) no más del 50% en peso, preferiblemente no más del 30% en peso, y más preferiblemente no más del 20% en peso, de uno o más segundos polioles que es diferente del poliol polimérico (1), con la suma de los % en peso de (1) y (2) totalizando el 100% en peso del componente (B) reactivo con isocianato.

De acuerdo con la presente invención, los polioles poliméricos adecuados para usarlos como componente (1) del componente reactivo con isocianato (B) tienen típicamente un contenido de sólidos de al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 40% en peso y más preferiblemente al menos el 50% en peso. Los polioles poliméricos adecuados para usarlos como componente (1) del componente reactivo con isocianato (B) comprenden dispersiones de sólidos poliméricos en un poliol de base adecuado. De acuerdo con la presente invención, se prefiere que los sólidos dispersados en los polioles poliméricos estén compuestos por polímero de estireno-acrilonitrilo (SAN). Los polioles poliméricos se preparan típicamente mediante la polimerización *in-situ* de uno o más monómeros de vinilo, también denominados monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilonitrilo y estireno, en un poliol de base, preferiblemente un poliol de poli(oxialquileno), que tiene una cantidad secundaria de insaturación natural o inducida. Otro poliol polimérico preferido se prepara mediante la polimerización *in-situ* de estireno, acrilonitrilo y cloruro de vinilideno en el poliol de base. Métodos para preparar polioles poliméricos se conocen y se describen en, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 3.304.273; 3.383.351; 3.523.093; 3.652.639; 3.823.201; 4.104.236; 4.111.865; 4.119.586; 4.125.505; 4.148.840; 4.172.825; 4.524.157; 4.690.956; Re-28,715; y Re-29,118. Polioles poliméricos particularmente preferidos para la presente invención se describen en la Solicitud de Patente de Estados Unidos de asignación común N° de serie 11/223.167, presentada el 9 de septiembre de 2005, y los descritos en la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos de asignación común 20060025492, con el requisito de que esos polioles poliméricos cumplan los requisitos descritos en este documento para contenido de sólidos, índice de OH del poliol de base, funcionalidad del poliol de base, etc.

Los polioles poliméricos que son adecuados para la invención en este documento incluyen polioles de polímero SAN que se preparan típicamente mediante la polimerización *in-situ* de una mezcla de acrilonitrilo y estireno en un poliol de base. Cuando se usa, La proporción de estireno respecto a acrilonitrilo polimerizado *in-situ* en el poliol está típicamente en el intervalo de 100:0 a 0:100 partes en peso, en base al peso total de la mezcla de estireno/acrilonitrilo, y preferiblemente de 80:20 a 20:80 partes en peso.

Los polioles de base adecuados usados para preparar el poliol polimérico (1) del componente reactivo con isocianato (B) tienen típicamente un índice de hidroxilo de al menos 70, preferiblemente de 70 a 600, y más preferiblemente de 100 a 600. Además, estos polioles de base tienen también típicamente una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 y más preferiblemente de 2 a 4. Se prefiere particularmente que estos polioles de base tengan una funcionalidad de más de 2,2.

Los polioles adecuados para usarlos como los polioles de base en la presente invención incluyen, por ejemplo, polioles de poliéter, preparados mediante la adición de óxidos de alquileno a cebadores o iniciadores polifuncionales. Los ejemplos de dichos polioles de poliéter incluyen polioxietilenglicoles, trioles, tetroles y polioles de mayor funcionalidad, polioxipropilenglicoles, trioles, tetroles y polioles de mayor funcionalidad, mezclas de los mismos, etc. También es posible usar polioles de poliéter preparados a partir de mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. En dichas mezclas, el óxido de etileno y el óxido de propileno pueden añadirse simultánea o secuencialmente para proporcionar bloques internos, bloques terminales o una distribución aleatoria de los grupos de oxietileno y/o grupos de oxipropileno en el poliol de poliéter. Otros monómeros de óxido de alquileno adecuados, conocidos por los especialistas en la técnica, pueden emplearse en lugar o además del óxido de etileno y óxido de propileno incluyendo, por ejemplo, óxido de butileno, óxido de estireno o epiclohidrina. Los cebadores o iniciadores adecuados para estos compuestos incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tri-

ES 2 343 216 T3

metilol-propano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluendiamina, mezclas de los mismos, etc. Mediante alcoxilación del cebador, puede formarse un polioliol de poliéter adecuado para el componente del polioliol de base. La reacción de alcoxilación puede catalizarse usando cualquier catalizador convencional incluyendo, por ejemplo, un compuesto alcalino tal como hidróxido de potasio (KOH) o un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

Otros polioliols adecuados para el polioliol de base de la presente invención incluyen aductos de óxido de alquileo de azúcares no reductores y derivados de azúcar, aductos de óxido de alquileo de fósforo y ácidos fosforosos, aductos de óxido de alquileo de polifenoles, polioliols preparados a partir de aceites naturales tales como, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de soja oxidado, etc., y aductos de óxido de alquileo de polihidroxicarbonos diferentes de los descritos anteriormente.

Los aductos de óxido de alquileo de polihidroxicarbonos ilustrativos incluyen, por ejemplo, aductos de óxido de alquileo de 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-di-hidroxiбутано, 1,4-dihidroxiбутано, 1,4-, 1,5- y 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-1,6- y 1,8-dihidroxiocetano, 1,10-dihidroxiodecano, glicerol, 1,2,4-trihidroxiбутано, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetil-olefano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona, policaprolactona, xilitol, arabitol, sorbitol, manitol y similares.

Otros polioliols que pueden emplearse incluyen los aductos de óxido de alquileo de azúcares no reductores, en los que los alcóxidos tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Los azúcares no reductores y los derivados de azúcar incluyen sacarosa, glucósidos de alquilo tales como glucósido de metilo, glucósido de etilo, etc. glucósidos de glicol tales como glucósido de etilenglicol, glucósido de propilenglicol, glucósido de glicerol, glucósido de 1,2,6-hexanotriol, etc., así como aductos de óxido de alquileo de los glucósidos de alquilo como se describen en la Patente de Estados Unidos N° 3.073.788.

Otros polioliols adecuados incluyen los polifenoles y preferiblemente los aductos de óxido de alquileo de los mismos en los que los óxidos de alquileo tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los polifenoles que son adecuados se incluyen, por ejemplo bisfenol A, bisfenol F, productos de condensación de fenol y formaldehído, las resinas novolac, productos de condensación de diversos compuestos fenólicos y acroleína, incluyendo los 1,1,3-tris(hidroxi-fenil)propanos, productos de condensación de diversos compuestos fenólicos y glioxal, glutaraldehído, otros dialdehídos, incluyendo los 1,1,2,2-tetrakis(hidroxi-fenil)etanos, etc.

Debe apreciarse también que pueden usarse combinaciones o mezclas de diversos polioliols útiles, si se desea.

De acuerdo con la presente invención, el componente reactivo con isocianato (B) puede comprender adicionalmente (2) uno o más segundos polioliols que son diferentes del polioliol polimérico (1) como se ha descrito anteriormente. Los componentes de polioliol adecuados para usarlos como este uno o más segundo polioliol incluyen, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados entre el grupo constituido por polioliols de poliéter, polioliols poliméricos, polioliols de poliéster, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, prolongadores de la cadena y reticulantes de bajo peso molecular tales como glicoles y glucolaminas, etc., y mezclas de los mismos. Cuando el segundo polioliol comprende un polioliol polimérico, este polioliol polimérico debe ser diferente del polioliol polimérico usado como componente (1). Cuando el componente (2) es una combinación o mezcla de dos o más polioliols, la mezcla debe cumplir los requisitos descritos para índice de hidroxilo y funcionalidad.

El segundo componente de polioliol (2) del componente reactivo con isocianato tiene típicamente un índice de hidroxilo de al menos 10, preferiblemente al menos 15, y más preferiblemente al menos 20. Este segundo componente de polioliol también tiene típicamente un índice de hidroxilo de menos de o igual a 2000, preferiblemente de menos de o igual a 1500, más preferiblemente de menos de o igual a 1000, y de la forma más preferible de menos de o igual a 750. Además, el segundo componente de polioliol puede tener un índice de hidroxilo que varía entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos inclusive, por ejemplo de 10 a 2000, preferiblemente de 15 a 1500, más preferiblemente de 20 a 1000, y de la forma más preferible de 20 a 750. La funcionalidad media del segundo componente de polioliol es de al menos 2, preferiblemente de al menos 2 a 6 y más preferiblemente de al menos 2 a 4.

Como se ha mencionado anteriormente, el segundo componente de polioliol (2) puede comprender un polioliol polimérico. De este modo, el % en peso adecuado de sólidos que este segundo componente de polioliol puede contener varía entre el 0 y el 80% en peso, preferiblemente entre el 0 y el 60% en peso, y más preferiblemente entre el 0 y el 40% en peso, en base al peso total del polioliol polimérico.

Además, cuando el segundo componente de polioliol (2) comprende un polioliol polimérico, este segundo polioliol polimérico se prepara típicamente en un polioliol de base que tiene un índice de hidroxilo de al menos 10 y preferiblemente al menos 20. Este segundo componente de polioliol de base también tiene un índice de hidroxilo de menos de 70 y preferiblemente menos de 60. Además, el segundo componente de polioliol de base puede tener un índice de hidroxilo que varía entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos inclusive, por ejemplo de 10 a menos de 70 y preferiblemente de 20 a menos de 60.

Como es muy evidente para un especialista en la técnica, el polioliol polimérico individual (1) y el al menos uno o más segundo polioliol (2) que forman el componente reactivo con isocianato (B) deben tener propiedades de modo que los requisitos identificados previamente para el componente (B) se cumplan, incluyendo el % en peso de sólidos, el índice de hidroxilo y la funcionalidad media del componente líquido, no sólido.

ES 2 343 216 T3

Los agentes de soplado adecuados para usarlos como componente (C) de acuerdo con la presente invención incluyen, aunque sin limitación, compuestos tales como, por ejemplo, agua, dióxido de carbono, fluorocarbonos, clorofluorocarbonos, hidroc fluorocarbonos, perfluorocarbonos, e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Algunos ejemplos de hidrofluorocarbono adecuados incluyen compuestos tales como 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), y clorodifluorometano (HCFC-22); de hidrofluorocarbonos adecuados incluyen compuestos tales como 1,1,1,3,3-pentafluoro-propano (HFC-245fa), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa), 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), y 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-356mffm); de hidrocarburos perfluorados adecuados incluyen compuestos tales como perfluoropentano o perfluorohexano; y de hidrocarburos adecuados incluyen compuestos tales como diversos isómeros de butano, pentano, ciclo-pentano, hexano, o mezclas de los mismos. El agua y el dióxido de carbono son agentes de soplado más preferidos, siendo el agua el más preferido.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de agente de soplado usada es típicamente aquella que producirá espumas que tienen una densidad como se describe en este documento. Como un especialista en la técnica sabría y entendería, es necesario usar una mayor cantidad de agente de soplado para formar una espuma de menor densidad mientras que una espuma de mayor densidad requiere una menor cantidad de agente de soplado. La cantidad de soplado usada debe producir típicamente espumas que tienen una densidad de 11,2 kg/m³ (0,7 pcf) o más, preferiblemente 16,0 kg/m³ (1,0 pcf) o más, más preferiblemente 19,2 kg/m³ (1,2 pcf) o más, y de la forma más preferible 24,0 kg/m³ (1,5 pcf) o más. La cantidad de agente de soplado usada también debe producir típicamente espumas que tienen una densidad de menos de o igual a 160 kg/m³ (10 pcf), preferiblemente de menos de o igual a 128,2 kg/m³ (8 pcf), y más preferiblemente menos de o igual a 64,1 kg/m³ (4 pcf). La cantidad de agente de soplado usada en la presente invención debe producir una espuma que tiene una densidad que varía entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos inclusive, por ejemplo de al menos 11,2 (0,7) a 160 kg/m³ (10 pcf), preferiblemente de 16,0 (1,0) a 160 kg/m³ (10 pcf), más preferiblemente de 19,2 (1,2) a 128,2 kg/m³ (8 pcf), y de la forma más preferible de 24,0 (1,5) a 64,1 kg/m³ (4 pcf).

Más específicamente, la cantidad de agente de soplado usada típicamente es de al menos 0,5, preferiblemente al menos 1, y más preferiblemente al menos 1,5 pep, en base a 100 partes en peso del componente (B) reactivo con isocianato. La cantidad de agente de soplado usada típicamente es también menos de o igual a 10, preferiblemente de menos de o igual a 8, y más preferiblemente de menos de o igual a 6 pep, en base a 100 partes en peso del componente (B) reactivo con isocianato. Además, la cantidad de agente de soplado puede variar entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos inclusive, por ejemplo de al menos 0,5 a 10 pep, preferiblemente de al menos 1,0 a 8 pep y más preferiblemente de al menos 1,5 a 6 pep, en base a 100 partes en peso del componente (B) reactivo con isocianato. Cuando se usa agua como parte de o todo el agente de soplado, su pep se toma como la cantidad de contribución a los niveles totales de agente de soplado prescritos anteriormente y no como la cantidad esperada de gas de dióxido de carbono producida a partir de la reacción del agua con el isocianato.

Los tensioactivos adecuados para usarlos como componente (D) de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, cualquiera de los tensioactivos conocidos que son adecuados para la producción de espumas de poliuretano. Estos incluyen, por ejemplo, aunque sin limitación, tensioactivos de tipo silicona, tensioactivos de tipo flúor, tensioactivos orgánicos, etc. Los tensioactivos copoliméricos de organo-silicona se usan ampliamente en la producción de espumas de poliuretano con los copolímeros de polisiloxano-polioxialquileño, representando una clase preferida. Algunos ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen aquellos compuestos disponibles en el mercado de Degussa-Goldschmidt, General Electric, Air Products, etc. tales como los comercializados como NIA X Silicones L-620, L-5614, L-627, L-6164, L-3858, L-629, L-635, U-2000, etc., y TEGOSTAB Silicones B-8002, B-2370, B-8229, B-8715F, etc., y DABCO DC5160, DC5169, DC5164, etc.

De acuerdo con la invención, se usan uno o más catalizadores (E). Puede usarse cualquier catalizador de uretano adecuado, incluyendo los compuestos de amina terciaria y compuestos organometálicos conocidos. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria adecuado incluyen trietilendiamina, N-metil-morfolina, pentametildietilendiamina, dimetilciclohexilamina, tetra-metiletilendiamina, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetil-propilamina, N-etilmorfolina, dietileanol-amina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetilisopropil-propilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetil-bencilamina. Los ejemplos de catalizadores organometálicos adecuados incluyen organomercurio, organoplomo, catalizadores organoférricos y de organoestaño, prefiriéndose los catalizadores de organoestaño. Los catalizadores de organoestaño incluyen preferiblemente, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de de estaño (II), etilhexoato de de estaño (II), y laurato de de estaño (II), así como compuestos de estaño (IV), tales como dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, y diacetato de dioctilestaño. Los compuestos de bismuto adecuados incluyen neodecanoato de bismuto, versalato de bismuto, y diversos carboxilatos de bismuto conocidos en la técnica. Las sales metálicas tales como cloruro estannoso también pueden funcionar como catalizadores para la reacción de uretano.

Dichos catalizadores se usan típicamente en una cantidad que aumenta de forma medible la velocidad de reacción del poliisocianato. Las cantidades típicas son de 0,05 a 5 pep, y preferiblemente de 0,1 a 2 pep de catalizador por 100 partes en peso del componente (B) reactivo con isocianato.

Las espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas de la presente invención pueden producirse mediante una serie de procedimientos de espumado que son bien conocidos por los especialistas en la técnica (véase por ejemplo el

ES 2 343 216 T3

documento POLYURETHANE HANDBOOK, Gunter Oertel, Ed., Hanser Publications, Munich, © 1985). Se prefiere un procedimiento de espumado de una etapa (“one-shot”) continuo o discontinuo. En el procedimiento continuo de una etapa los ingredientes de formulación se reúnen, se mezclan y se depositan de forma continua típicamente en una cinta transportadora en movimiento sobre la cual se deja que la mezcla espumante crezca libremente hasta una altura completa (por ejemplo procedimiento de bloque en plancha “slabstock”) o a una altura confinada determinada por una restricción superior (por ejemplo paneles en sándwich). Las restricciones laterales en movimiento típicamente controlan la anchura de la espuma producida en los procedimientos de crecimiento libre y con restricción superior. En los procedimientos de una etapa discontinuos, las cantidades controladas de los reactivos y otros ingredientes se mezclan conjuntamente y a continuación se depositan en un recipiente donde la espuma crece y se endurece. Un ejemplo es un procedimiento de espuma en caja en la que los productos químicos se mezclan y se depositan en una caja de las dimensiones deseadas y se deja crecer libremente o crecer hasta una altura controlada si se usa una restricción superior para limitar el crecimiento. Estas cajas pueden tener grandes sección transversales (182,88 cm x 365,76 cm) (6 pies x 12 pies) o ser relativamente pequeñas para partes especiales.

Los grandes bloques de espuma producidos en el espumado en caja y en la producción continua de bloques en plancha pueden cortarse en rodajas y recortarse a diferentes tamaños y pueden cortarse a diversas formas, según sea necesario para la aplicación. Un procedimiento discontinuo ampliamente usado y comercialmente importante es el procedimiento de espuma moldeada de una etapa en el que las cantidades medidas de ingredientes se depositan en un molde de una forma deseada. La espuma crece y llena la cavidad del molde para producir una parte con la forma necesaria para la aplicación pretendida.

Las espumas rígidas y semi-rígidas de la presente invención se caracterizan por tener desviaciones de la fuerza de compresión ajustadas el 50% (CFD ajustada al 50%) de más de 48,3 kPa (7,0 psi (libras/pulgada²)); preferiblemente más de 55,2 kPa (8,0 psi) y de la forma más preferible más de 62,1 kPa (9,0 psi).

La CFD ajustada al 50% es la CFD predicha para la espuma ajustada a una densidad de 32,0 kg/m³ (2,0 pcf) usando la siguiente ecuación:

$$\text{CFD ajustada al 50\% (kPa)} = \frac{[(\text{CFD medida al 50\% (kPa)} \times 32,0 \text{ kg/m}^3 \times 32,0 \text{ kg/m}^3)]}{[\text{Densidad (kg/m}^3) \times \text{Densidad (kg/m}^3)]}$$

$$(\text{CFD ajustada al 50\% (lib/pulg}^2) = \frac{[(\text{CFD medida al 50\% (lib/pulg}^2) \times 2,0 \text{ (lib/pie}^3) \times 2,0 \text{ lib/pie}^3)]}{[\text{Densidad (lib/pie}^3) \times \text{Densidad (lib/pie}^3)]})$$

El ajuste supone que la CFD 50% de la espuma varía proporcionalmente al cuadrado de la densidad. Una discusión teórica sobre la base y suposiciones usadas en el desarrollo de esta relación de densidad pueden encontrarse en el documento “Cellular Solids” de L. J. Gibson y M. F. Ashlby, Pergamon Press, Nueva York, copyright 1988.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente detalles para la preparación y uso de las composiciones de esta invención. La invención, que se ha mostrado en la descripción anterior, no debe quedar limitada en espíritu o alcance por estos ejemplos. Los especialistas en la técnica comprenderán fácilmente que pueden usarse variaciones conocidas de las condiciones y procedimientos de los siguientes procedimientos de preparación, para preparar estas composiciones. A menos que se indique otra cosa, todas las temperaturas están en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

Los siguientes componentes se usaron en los ejemplos de trabajo de la presente invención:

Isocianato A: diisocianato de tolueno que comprende el 80% en peso del isómero 2,4 y el 20% en peso del isómero 2,6

Isocianato B: un poliisocianato de polimetileno polimérico que tiene un contenido de grupos NCO de aproximadamente el 32,1% en peso, una funcionalidad de aproximadamente 2,4, y que tiene un contenido total de monómeros de aproximadamente el 64% que comprende aproximadamente el 45% del isómero 4,4', aproximadamente el 17% del isómero 2,4' y aproximadamente el 2% del isómero 2,2', y aproximadamente el 36% en peso de homólogos de mayor peso molecular de la serie de MDI

Poliol A: un polioli de poliéter iniciado con glicerina que tiene un índice de OH de aproximadamente 650, preparado alcoxilando glicerina con óxido de propileno

ES 2 343 216 T3

Poliol B: un poliol de poliéter iniciado con propilenglicol que tiene un índice de OH de aproximadamente 263, preparado alcoxilando propilenglicol con óxido de propileno

5 Poliol C: un poliol de poliéter iniciado con glicerina y propilenglicol que tiene una funcionalidad media de aproximadamente 2,8 y un índice de OH de aproximadamente 56, preparado alcoxilando glicerina y propilenglicol con una mezcla 93/7 de óxido de propileno y óxido de etileno

10 Poliol de Base A: un poliol preparado haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno con glicerina en presencia de catalizador de hidróxido de potasio y refinando para retirar el catalizador. El poliol contiene aproximadamente el 12 por ciento en peso de óxido de etileno interno y tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 53, y una viscosidad de aproximadamente $0,0005 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (500 cSt).

15 Poliol de Base B: un poliol de poliéter iniciado con glicerina que tiene una funcionalidad de aproximadamente 3 y un índice de OH de aproximadamente 240, preparado alcoxilando glicerina con óxido de propileno

2 y un índice de OH de aproximadamente 112, preparado alcoxilando propilenglicol con óxido de propileno

20 Poliol de Base D: un poliol de poliéter iniciado con propilenglicol que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2 y un índice de OH de aproximadamente 147, preparado alcoxilando propilenglicol con óxido de propileno.

Preparación de poliol polimérico

25 Los poliols poliméricos descritos a continuación se prepararon en un sistema de reacción de dos fases que comprende un reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR) equipado con un impulsor y 4 deflectores (primera fase) y un reactor de flujo tipo pistón (segunda fase). El tiempo de permanencia en cada reactor era de aproximadamente 60 minutos. Los reactivos (es decir el poliol de base, un estabilizante preformado, los monómeros etilénicamente insaturados estireno y acrilonitrilo, el agente de transferencia de cadena y el iniciador de radicales libres) se bombearon de forma continua desde tanques de alimentación a través de un mezclador estático en línea y a continuación a través
30 de un tubo de alimentación al interior del reactor, que se mezcló bien. La temperatura de la mezcla de reacción estaba controlada a $115 \pm 1^\circ\text{C}$. El producto del reactor de segunda fase rebosaba de forma continua a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada fase a 310 kPa (45 psig). El producto, es decir el poliol polimérico, a continuación se pasa a través de un refrigerador y a un recipiente de recogida. El producto en bruto se separó al vacío para retirar volátiles. El % en peso total de polímero en el producto se calculó a partir de las concentraciones de
35 monómeros medidas en el poliol polimérico en bruto antes de la separación.

PMPO A: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 50% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base A

40 PMPO B: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 61% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base B

PMPO C: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 55% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base B

45 PMPO D: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 55% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base C

50 PMPO E: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 61% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base C

PMPO F: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 50% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base B

55 PMPO G: un poliol polimérico que contiene aproximadamente el 50% en peso de sólidos SAN dispersados en Poliols de Base D

Catalizador A: un catalizador de amina disponible en el mercado como Niox A-1 de General Electric (OSi)

60 Catalizador B: una mezcla de catalizadores de amina, disponible en el mercado como Niox C-183 de General Electric (OSi)

Catalizador C: un catalizador de octanoato estannoso, disponible en el mercado como Dabco T-9 de Air Products

65 Catalizador D: un catalizador de amina disponible en el mercado como Niox A-33 de General Electric (OSi)

Catalizador E: un catalizador de amina disponible en el mercado como Dabco 2039 de Air Products

Tensioactivo A: un tensioactivo de silicona, disponible en el mercado como NIAX L-620 de General Electric (OSi)

ES 2 343 216 T3

Tensioactivo B: una dilución al 50% en ftalato de diisononilo de un tensioactivo de silicona, disponible en el mercado como NIAX L-626 de General Electric (OSi)

5 Tensioactivo C: un tensioactivo de silicona, disponible en el mercado como NIAX L-6164 de General Electric (OSi)

Aditivo A: un aditivo de apertura de celdas, disponible en el mercado como Ortegol 501 de DeGussa-Goldschmidt

10 El procedimiento básico usado para preparar los Ejemplos 1-23 de espuma de crecimiento libre es el siguiente. El polioliol polimérico, un polioliol de base opcional, un catalizador de amina (por ejemplo Catalizador A o Catalizador B), agua, un tensioactivo de silicona (por ejemplo Tensioactivo A, Tensioactivo B y/o Tensioactivo C), y el Aditivo A cuando se emplea, se añadieron a un recipiente cilíndrico de medio galón equipado con deflectores. El contenido se mezcló a 40,00 rps (2400 rpm) durante 60 segundos con un agitador que tenía dos impulsores de turbina. La mezcla se desgasificó a continuación durante 15 segundos. El Catalizador C se añadió durante el periodo de desgasificación y a continuación el contenido se mezcló a 40,00 rps (2400 rpm) durante 15 segundos más. Durante este mezclado adicional y mientras el mezclador seguía girando, se añadió el componente de isocianato con aproximadamente 6 segundos de tiempo de mezclado restantes. La mezcla se vertió a continuación en una caja de cartón de 35,56 por 35,56 por 15,24 cm (14 por 14 por 6 pulgadas), donde creció libremente hasta que se completó la reacción. Se dejó endurecer a la espuma durante al menos 24 horas antes de cortar muestras para medir las propiedades de la espuma.

20 Para los Ejemplos 24 y 25 de espuma moldeada, el polioliol polimérico, el(los) polioliol(es) de base opcional(es), catalizadores de amina (por ejemplo Catalizadores D y E), agua, tensioactivo de silicona, y el Aditivo A se añadieron a un recipiente cilíndrico de medio galón equipado con deflectores. El contenido se mezcló a 61,67 rps (3700 rpm) durante 60 segundos con un agitador que tenía dos impulsores de turbina. La mezcla se desgasificó a continuación durante 60 segundos. El componente de isocianato (por ejemplo Isocianato B) se añadió al recipiente y el contenido se mezcló a 61,67 rps (3700 rpm) durante 5 segundos. La mezcla se vertió a continuación en un molde pre-acondicionado mientras se sacudía el recipiente de mezclado para asegurar que la cantidad requerida se transfería al molde. El molde se fijaba y sellaba inmediatamente. La reacción de la espuma continuaba durante el tiempo de desmoldeo prescrito, después del cual la espuma se desmoldó. La espuma se envejeció durante siete días a temperatura ambiente antes de cortar muestras para medir las propiedades de la espuma.

35 Las propiedades de la espuma se determinaron en muestras de 7,62 por 7,62 por 2,54 cm (3 pulgadas por 3 pulgadas por 1 pulgada) de grosor, cortadas de cerca del centro de las muestras de espuma de crecimiento libre y moldeada. Las muestras de espuma se acondicionaron y ensayaron de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento ASTM Standard D 3574-03 excepto como se indica a continuación. La densidad de la muestra se determinó pesando y midiendo las dimensiones de las pequeñas muestras de ensayo cortadas del centro. La Deflexión por Fuerza de Compresión al 50% de compresión (CFD 50%) se midió en las muestras de 7,62 por 7,62 por 2,54 cm (3 pulgadas por 3 pulgadas por 1 pulgada) de grosor usando los procedimientos prescritos, excepto que las muestras no se flexionaban previamente antes del ensayo.

40 Los siguientes ejemplos de espuma ilustran la invención. Los Ejemplos 1 a 14 son espumas producidas mediante un procedimiento de crecimiento libre y son representativas de la presente invención. Estos ejemplos se produjeron a niveles de isocianato de menos de 75 php y mostraban valores de CFD 50% ajustada de más de 48,3 kPa (7,0 psi (libras/pulgada²)). Los ejemplos comparativos 15 a 23 son espuma producidas mediante un procedimiento de crecimiento libre que no cumple las enseñanzas de la invención y tienen valores de CFD 50% ajustada de menos de 48,3 kPa (7,0 psi (libras/pulgada²)). Los Ejemplos 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 23 no cumplen los requisitos de índice de hidroxilo de polioliol del componente reactivo con isocianato (A). Los Ejemplos 21 y 22 no cumplen los requisitos de índice de hidroxilo del componente de polioliol polimérico (1) de (A).

50 Los Ejemplos 24 y 25 son espumas producidas mediante un procedimiento de moldeo y son representativas de la presente invención.

TABLA 1A

Formulaciones de Espuma para los Ejemplos 1-6

55

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
60 Polioliol A	9,30	5,00		1,00		5,00
PMPO B				99,00		
PMPO C			100,00		100,00	
65 PMPO D		95,00				95,00
PMPO E	90,70					

ES 2 343 216 T3

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Agua	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
Aditivo A	1,50	1,50	1,50		1,50	1,50
Tensioactivo A	0,70	0,70	0,70		0,70	0,70
Tensioactivo C				1,50		
Catalizador A	0,15	0,15	0,15	0,15	0,07	0,07
Catalizador C	0,15	0,15	0,15	0,15	0,20	0,20
Iso A	52,47	49,65	52,34	52,24	52,31	49,61
Índice de NCO	115,00	115,00	112,00	115,00	112,00	115,00

TABLA 1B

Propiedades de la Espuma para los Ejemplos 1-6

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Contenido de Polioliol de Base (php)	44,7	47,8	45,0	39,6	45,0	47,8
Índice de Hidroxilo del Polioliol de Base (mg de KOH/g)	223	167	238	248	238	167
Funcionalidad Nominal del Polioliol de Base	2,5	2,3	2,9	2,9	2,9	2,3
Contenido Total de Sólidos (php)	55,3	52,3	55,0	60,4	55,0	52,3
Nivel de Isocianato Total (php)	52,5	49,7	52,3	52,2	52,3	49,6
Ensayo Físico promedio						
Densidad kg/m ³ (lib/pie ³)	27,87 (1,74)	27,39 (1,71)	35,40 (2,21)	37,81 (2,36)	34,44 (2,15)	32,20 (2,01)
CFD 50% kPa (psi)	51,30 (7,44)	37,51 (5,44)	71,22 (10,33)	83,32 (12,52)	60,61 (8,79)	51,30 (7,44)
CFD 50% kPa (psi) Ajustada a una Densidad de 32,04 kg/m ³ (2 lib/pie ³)	67,78 (9,83)	52,26 (7,58)	58,33 (8,46)	61,98 (8,99)	52,40 (7,60)	50,81 (7,37)

ES 2 343 216 T3

TABLA 2A

Formulaciones de Espuma para los Ejemplos 7-14

Ejemplo	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Poliol A	10,00	15,00		23,00	15,00	15,00	5,00	
PMPO D	90,00	85,00		77,00		85,00		
PMPO E							95,00	60,00
PMPO F			50,00		85,00			40,00
PMPO G			50,00					
Agua	2,50	2,50	4,20	1,70	1,70	2,50	3,30	3,30
Aditivo A	1,50	1,50	1,50	2,00	2,00	1,50	2,00	2,00
Tensioactivo A			1,50	2,00	2,00		1,00	1,00
Tensioactivo B	2,50	2,50				2,50		
Catalizador A				0,20	0,20		0,16	0,16
Catalizador B	0,10	0,10	0,12			0,20		
Catalizador C	0,25	0,25	0,30	0,20	0,20	0,30	0,25	0,25
Iso A	56,68	62,07	54,88	52,96	53,05	48,31		
Iso B						20,70	68,93	68,93
Índice de NCO	115,00	115,00	101,00	115,00	115,00	115,00	110,00	11,00

TABLA 2B

Propiedades de la Espuma para los Ejemplos 7-14

Ejemplo	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Contenido de Poliol de Base (php)	50,5	53,3	50,0	57,7	57,5	53,3	42,0	43,4
Índice de Hidroxilo del Poliol de Base (mg de KOH/g)	218	263	193	326	346	263	175	170

ES 2 343 216 T3

Ejemplo	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Funcionalidad Nominal del Polioliol de Base	2,5	2,6	2,5	2,7	2,9	2,6	2,3	2,5
Contenido Total de Sólidos (php)	49,5	46,8	50,0	42,4	42,5	46,8	58,0	56,6
Nivel de Isocianato Total (php)	56,7	62,1	54,9	52,9	53,1	69,0	68,9	68,9
Ensayo Físico promedio								
Densidad kg/m ³ (lib/pie ³)	24,03 (1,50)	24,19 (1,51)	20,99 (1,31)	49,02 (3,06)	49,66 (3,10)	26,27 (1,64)	26,43 (1,65)	35,08 (2,19)
CFD 50% kPa (psi)	42,06 (6,10)	42,06 (6,10)	24,48 (3,55)	165,8 (24,05)	196,9 (26,56)	57,36 (8,32)	50,13 (7,27)	73,43 (10,65)
CFD 50% kPa (psi) Ajustada a una Densidad de 32,04 kg/m ³ (2 lib/pie ³)	74,74 (10,84)	73,77 (10,70)	57,02 (8,27)	70,81 (10,27)	81,98 (11,89)	85,29 (12,37)	73,64 (10,68)	61,23 (8,88)

Tabla 3A: Formulaciones de Espuma para los Ejemplos 15-23

Ejemplo	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Poliol A							12,00	12,00	
Poliol B		2,50	5,00		4,75	7,50			
Poliol C					50,00	25,00			
PMPO A	100,00	75,00	50,00	100,00			88,00	88,00	100,00
PMPO D		22,50	45,00		45,25	67,50			
Agua	4,50	4,40	4,40	4,50	3,30	4,40	3,10	3,10	3,30
Aditivo A							1,50	1,50	
Tensioactivo A	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,70	0,70	0,60
Catalizador A							0,15	0,15	0,15
Catalizador B	0,10	0,15	0,15	0,10	0,15	0,15			
Catalizador C	0,20	0,20	0,20	0,25	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15
Iso A	54,50	54,78	54,65	54,50	43,51	55,12	52,51	52,51	
Iso B									62,06
Índice de NCO	115,00	114,00	110,00	115,00	105,00	105,00	115,00	115,00	115,00

Tabla 3B: Propiedades de la Espuma para los Ejemplos 15-23

Ejemplo	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Contenido de Polioli de Base (php)	50,0	50,0	50,0	50,0	75,1	62,5	56,0	56,0	50,0
Índice de Hidroxilo del Polioli de Base (mg de KOH/g)	53	75	97	53	84	107	181	181	53
Funcionalidad Nominal del Polioli de Base	3,0	2,4	2,2	3,0	2,3	2,1	3,0	3,0	3,0
Contenido Total de Sólidos (php)	50,0	50,0	50,0	50,0	24,9	37,5	44,0	44,0	50,0
Nivel de Isocianato Total (php)	54,5	54,8	54,7	54,5	43,5	55,1	52,5	52,5	62,1
Ensayo Físico promedio									
Densidad kg/m ³ (lib/pie ³)	22,43 (1,40)	22,59 (1,41)	20,83 (1,30)	22,43 (1,40)	28,52 (1,78)	20,99 (1,31)	29,16 (1,82)	31,56 (1,97)	34,92 (2,18)
CFD 50% kPa (psi)	17,65 (2,56)	19,58 (2,84)	17,10 (2,48)	18,20 (2,64)	3,52 (0,51)	9,51 (0,51)	19,86 (2,88)	38,34 (5,56)	55,43 (8,04)
CFD 50% kPa (psi) Ajustada a una Densidad de 32,04 kg/m ³ (2 lib/pie ³)	36,00 (5,22)	39,37 (5,71)	40,47 (5,87)	37,16 (5,39)	4,41 (0,64)	22,13 (3,21)	32,34 (4,69)	39,51 (5,73)	46,68 (6,77)

ES 2 343 216 T3

TABLA 4

Ejemplos de Espuma Moldeada

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ejemplo	Ejemplo 24	Ejemplo 25
PMPO E	95,00	95,00
Poliol A	5,00	5,00
Agua	3,30	3,30
Aditivo A	2,00	2,00
Tensioactivo A	1,00	1,00
Catalizador C	0,25	0,25
Catalizador A	0,20	0,20
Catalizador D	0,30	0,30
Catalizador E	0,25	0,25
Isocianato B	69,49	74,99
Índice de Isocianato	110,00	110,00
Información de la Composición Calculada		
Contenido de Polioliol de Base (php)	42,0	42,0
Índice de Hidroxilo del Polioliol de Base	175	175
Funcionalidad Nominal del Polioliol de Base	2,3	2,3
Contenido Total de Sólidos (php)	58,0	58,0
Nivel de Isocianato Total (php)	69,5	75,0
Propiedades de la Espuma		
Densidad kg/m ³ (lib/pie ³)	38,77 (2,42)	41,01 (2,56)
CFD 50% kPa (psi)	133,3 (19,33)	153,2 (22,22)
CFD 50% kPa (psi) ajustada a una densidad de 32,04 kg/m ³ (lib/pie ³) (psi)	91,01 (13,20)	93,49 (13,56)

ES 2 343 216 T3

REIVINDICACIONES

1. Una espuma de poliuretano rígida o semi-rígida que comprende el producto de reacción de:

- 5
- (A) menos de 75 pep, en base a 100 pep de componente (B), de al menos un poliisocianato; con
 - (B) un componente reactivo con isocianato que tiene un contenido de sólidos de al menos el 40% en peso, un índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida de al menos 160, y que comprende:
10
 - (1) al menos el 50% en peso de un poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 30% en peso, en el que el poliol de base del poliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de al menos 70 y una funcionalidad de 2 a 8, y
 - 15 (2) no más del 50% en peso de uno o más segundos polioles, siendo dicho segundo poliol diferente del poliol polimérico (1),
con la suma de los % en peso de polioles (1) y (2) totalizando el 100% en peso de (B);
20 en presencia de
 - (C) al menos un agente de soplado;
 - (D) al menos un tensioactivo; y
 - 25 (E) al menos un catalizador.

2. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (A) dicho poliisocianato comprende más del 50% en peso de diisocianato de tolueno.

30 3. La espuma de la reivindicación 1, en la que (A) dicho poliisocianato comprende el 100% en peso de diisocianato de tolueno.

35 4. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (A) dicho poliisocianato está presente en una cantidad de menos de 65 pep, en base a 100 pep de componente (B).

5. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (B) dicho componente reactivo con isocianato tiene un contenido de sólidos de al menos el 45% en peso, un índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida de al menos 180, y tiene una funcionalidad de 2 a 8.

40 6. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (B)(2) dicho uno o más segundos polioles se **carac-**
teriza por un índice de hidroxilo de 10 de 2000 y por tener una funcionalidad de al menos 2.

45 7. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (B) dicho componente reactivo con isocianato comprende:

- (1) al menos el 70% en peso de un poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 40% en peso, y en el que el poliol de base del poliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de 70 a 600 y una funcionalidad de 2 a 6; y
- 50 (2) no más del 30% en peso de uno o más segundos polioles, con el segundo poliol teniendo un índice de hidroxilo de 15 a 1500 y una funcionalidad de 2 a 6.

55 8. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (B) dicho componente reactivo con isocianato comprende:

- (1) al menos el 80% en peso de un poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 50% en peso, y en el que el poliol de base del poliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de 100 a 600 y una funcionalidad de 2 a 4; y
- 60 (2) no más del 20% en peso de uno o más segundos polioles, con el segundo poliol teniendo un índice de hidroxilo de 20 a 1000 y una funcionalidad de 2 a 4.

65 9. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (B)(2) comprende un poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de no más del 80% en peso, y en el que el poliol de base tiene un índice de hidroxilo de 10 a menos de 70, y una funcionalidad de al menos dos.

ES 2 343 216 T3

10. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (B)(2) se selecciona entre el grupo constituido por polioles de poliéter, prolongadores de cadena y agentes reticulantes.

5 11. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que (C) dicho agente de soplado está presente en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de componente (B), el componente reactivo con isocianato.

10 12. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que el polioliol de base del polioliol polimérico usado como (B)(1) tiene una funcionalidad de $> 2,2$.

13. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que la densidad es mayor de $11,21 \text{ kg/m}^3$.

14. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que la CFD ajustada al 50% es mayor de 48,26 kPa.

15 15. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que la espuma es una espuma de crecimiento libre.

16. La espuma de poliuretano de la reivindicación 1, en la que la espuma es una espuma moldeada.

20 17. Un procedimiento para la producción de una espuma de poliuretano rígida o semi-rígida de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 16 que comprende

(I) hacer reaccionar a

25 (A) menos de 75 pep, en base a 100 pep de componente (B), de al menos un poliisocianato;

(B) un componente reactivo con isocianato que tiene un contenido de sólidos de al menos el 40% en peso, un índice de hidroxilo global de la porción líquida, no sólida de al menos 160, y que comprende:

30 (1) al menos el 50% en peso de un polioliol polimérico que tiene un contenido de sólidos de al menos el 30% en peso en el que el polioliol de base del polioliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de al menos 70 y una funcionalidad de 2 a 8, y

(2) no más del 50% en peso de uno o más segundos polioles, siendo dicho segundo polioliol diferente del polioliol polimérico (1),

35 con la suma de los % en peso de polioles (1) y (2) totalizando el 100% en peso de (B);

en presencia de

40 (C) al menos un agente de soplado;

(D) al menos un tensioactivo; y

45 (E) al menos un catalizador.

18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que los componentes (A) a (E) se hacen reaccionar mediante un procedimiento de una etapa.

19. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende adicionalmente las etapas de:

50 (II) depositar la mezcla de reacción de (I) sobre un sustrato adecuado, y

(III) dejar que la mezcla de reacción crezca libremente o que crezca hasta una altura controlada, para formar una espuma de crecimiento libre.

55 20. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende adicionalmente las etapas de:

(II) depositar la mezcla de reacción de (I) en un molde para llenar la cavidad del molde, y

60 (III) dejar que la mezcla de reacción reaccione completamente para formar una espuma moldeada.

65