(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 543**

(51) Int. CI.:

C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2013 PCT/EP2013/061398**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182527**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2013 E 13726525 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2859028**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano viscoelástica**

(30) Prioridad:

06.06.2012 IT RM20120259

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

(73) Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:

FRANCESCHIN, ANDREA;
TRENTIN, DARIA;
PEGHIN, ALBERTO;
RIZZATO, FABRIZIO y
BOHNE, FRANZ-JOSEF

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano viscoelástica

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una espuma de poliuretano flexible viscoelástica. La presente invención se refiere además a una plancha de espuma de poliuretano flexible viscoelástica o un molde de espuma de poliuretano flexible viscoelástica con valores de emisión particularmente bajos y valores de pH lo más próximos a la neutralidad posible, producidas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y al uso de estas espumas. Las espumas viscoelásticas se distinguen por tener una recuperación gradual y lenta de la forma cuando esta se comprime. Dichos materiales son bien conocidos en el estado de la técnica y muy valorados por sus propiedades de absorción energética. Los materiales de espuma viscoelástica se encuentran en un gran número de campos de aplicaciones como en la tapicería (por ejemplo, en cojines, fundas de asiento, colchones, etc.), como en materiales para absorber el sonido y/o la vibración, o bien como protección contra colisiones.

Las espumas de poliuretano son sin duda las más importantes de los materiales de espuma viscoelástica. La razón de ello se debe, por una parte, a que las propiedades físicas de la espuma de poliuretano a producir pueden ajustarse con mucha precisión mediante la elección, el empleo y la forma de producción de componentes de poliol e isocianato (y cualquier otra sustancia auxiliar) usados pero, por otra parte, esa producción "in situ" (a veces en el acto) hace que sea posible producir materiales de espuma de casi cualquier estructura y forma por compleja que sea.

Habitualmente se combinan juntas dos o más corrientes de líquido en la preparación de poliuretanos. La mezcla de estas corrientes de líquido inicia la polimerización y, en algunos casos, la espumación del material de polimerización. La polimerización y el moldeado a menudo tiene lugar en una etapa, típicamente a través del moldeado o la pulverización de la mezcla de reacción mientras aún sigue en estado líquido. Asimismo, los poliuretanos se producen a menudo en forma de planchas, que después se cortan con la forma deseada.

En la mayoría de los casos, las corrientes de líquido anteriormente mencionadas son, por una parte, un componente de isocianato orgánico polifuncional (a menudo citado como "componente B") y, por otra parte, monómeros polifuncionales o resinas que tienen una reactividad apropiada hacia los isocianatos y pueden contener también sustancias auxiliares. Esta mezcla, frecuentemente denominad "componente A", típicamente comprende principalmente uno o más componentes de poliol.

Ahora, para producir una espuma de poliuretano de una composición específica, las corrientes de líquido descritas anteriormente se proporcionan adecuadamente antes de mezclar. El espumado se consigue normalmente al añadir agua al componente A, que reacciona con el poliisocianato del componente B para formar una amina y emitir CO_2, el último, a su vez, actuando como un agente espumante gaseoso. Como alternativa o adicionalmente al uso de agua, también es común emplear compuestos orgánicos volátiles inertes o gases inertes.

La mayoría de espumas de poliuretano convencionales son copolímeros de bloque que tienen regiones separadas espacialmente de diferentes fases con temperaturas de transición vítrea (T_G) altas y bajas. La temperatura de transición vítrea separa la región elástica de energía quebradiza (o región vítrea) por debajo de la misma de la región elástica de entropía flexible (o región similar al caucho) sobre ella. Estas temperaturas de transición vítrea altas y bajas de diferentes fases en el polímero, normalmente limitan el intervalo de temperatura sobre el cual puede emplearse dicho material. Los espectros de análisis mecánico dinámico (DMA) de dichos materiales se distinguen habitualmente por una región relativamente plana (módulo de meseta) entre las diferentes transiciones vítreas.

La fase de temperatura de transición vítrea baja en estos materiales se deriva habitualmente (aunque no siempre) de un "bloque" de temperatura de transición vítrea que se premoldea y solo entonces se somete a la polimerización. Por su parte, la fase de temperatura de transición vítrea alta, normalmente se forma únicamente durante la polimerización, debido a la formación de las unidades de uretano que tiene lugar después. El bloque de temperatura de transición vítrea baja (a menudo también denominado "bloque flexible") se deriva habitualmente de un líquido o una resina oligomérica de punto de fusión bajo que contiene un gran número de grupos reactivos con respecto a las unidades de isocianato.

Ejemplos de dichas resinas oligoméricas son los poliéter y poliéster polioles. En los poliuretanos convencionales las fases rígidas (temperatura de transición vítrea alta) y las fases flexibles (temperatura de transición vítrea baja) se disponen juntas por sí mismas durante la polimerización y después se separan espontáneamente unas de otras para formar fases morfológicamente diferentes en el "polímero en masa". Por consiguiente, dichos materiales también se denominan materiales "de fase separada".

Hasta cierto punto, los poliuretanos viscoelásticos representan un caso especial en este contexto, por ejemplo, son materiales en los que la fase de separación descrita anteriormente únicamente se produce de forma incompleta o directamente no se produce.

Conviene establecer una distinción entre dicha "viscoelasticidad estructural" en el caso de espumas de poliuretano flexible con (predominantemente) células abiertas y una viscoelasticidad que es atribuible a un efecto neumático. En

el último caso el material de espuma contiene casi todas las células cerradas, es decir, células con tan solo una pequeña apertura. Después de la compresión, el aire únicamente retorna lentamente debido al pequeño tamaño de las aperturas, lo que da lugar a una recuperación retardada de la forma.

Cuando se emplea especialmente en la industria mobiliaria, las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles deben cumplir unos requisitos ecológicos y sanitarios particularmente exigentes.

La reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) procedentes de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles se logra normalmente al emplear catalizadores reactivos que se incorporan en la matriz del poliuretano a través de la presencia de grupos NCO reactivos.

Las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles se producen normalmente empleando catalizadores de amina, de forma que las espumas de poliuretano flexibles resultantes tienen más probabilidades de tener propiedades básicas. El documento US-A 2005/0027026 desvela un procedimiento para ajustar la basicidad de las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles mediante la adición de constituyentes ácidos a la formulación de poliol. Sin embargo, la adición de constituyentes ácidos tiene un efecto adverso sobre la reactividad de los componentes y la cinética de la polimerización.

El documento WO-A 2008/079614 desvela la producción de espumas de poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato líquido con una mezcla de poliol en presencia de urea y un poliol autocatalítico como co-catalizador para reducir las emisiones de aminas volátiles. El documento WO-A 2008/079614 no desvela la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles en presencia de un catalizador reactivo y urea.

El documento JP-A 11-310624 desvela el empleo de urea como catalizador en la reacción de poliisocianato con polioles. La finalidad de la urea es reducir la cantidad requerida del caro PTMG (politetrametilen glicol) y reemplazarlo con el PPG (polioxietileno-polioxipropileno poliol) de más fácil acceso, pero aún así producir espumas con las propiedades deseadas. No se desvela la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles en presencia de un catalizador reactivo y urea.

El documento WO-A 2009/157450 desvela espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles con propiedades pirorresistentes mejoradas, que se consiguen dispersando urea, productos de condensación de urea y/o sus sales en la formulación. No se desvela la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles en presencia de un catalizador reactivo y urea.

El documento WO-A 03/046041 desvela poliuretanos viscoelásticos que se basan en un sistema que contiene composiciones de poliisocianato monoméricas, una mezcla de poliol que contiene poliéter polioles ricos en óxido de etileno y poliéter polioles ricos en óxido de propileno y un sistema catalizador reactivo. El documento WO-A 03/046041 no desvela la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles en presencia de un catalizador reactivo y urea.

El documento US2006/0084710 desvela la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles que se pueden obtener haciendo reaccionar un pollisocianato aromático con una mezcla de poliol. El Documento US2006/0084710 no desvela la presencia de urea.

Todavía no se conoce ningún procedimiento para la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles que produzca espumas de poliuretano flexibles tanto con bajas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) como con valores pH lo más próximos a la neutralidad posible.

La finalidad de la presente invención era pues desarrollar un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles que produzca espumas de poliuretano viscoelásticas flexible que tengan tanto muy bajas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (bajos COV), así como un pH lo más próximo a la neutralidad posible, en el intervalo de 4,5 a 7,5, de la fase acuosa de la espuma de poliuretano flexible.

Este objeto se logra de forma sorprendente a través de un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles que se pueden obtener haciendo reaccionar el componente A:

A1 de 40 a 90 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 3, un contenido de oxietileno de > 60 % en peso, preferentemente de > 70 % en peso, más del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente del 75 al 85 % en moles de grupos OH primarios, y un índice de hidroxilo (índice OH) de ≥ 10 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g, preferentemente de ≥ 30 mg de KOH/g a ≤ 50 mg de KOH/g;

A2 de 0 a 40 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 2, un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 10 % en peso, de manera particularmente preferente libre de unidades de oxietileno, menos del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente menos del 10 % en moles de grupos OH primarios, y un índice de OH de ≥ 8 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g,

A3 de 0 a 40 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, un contenido de oxietileno del 0 al 50 % en peso, más del 50 % en moles de grupos OH primarios y un índice de OH ≥ 8 mg de

KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g
A4 de 0 a 30 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, menos del 50 % en moles de grupos OH primarios y un índice de OH ≥ 112 mg de KOH/g sumando las partes en peso de los componentes A1 a A4 hasta 100;
A5 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes de A1 a A4), de agua y/o agentes espumantes físicos;
A6 de 0,5 a 5,0 partes en peso, preferentemente de 0,8 a 2,0 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes de A1 a A4), de urea;
A7 de 0,05 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes de A1 a A4), de sustancias auxiliares y aditivos tales como

a) catalizadores
b) aditivos tensioactivos,
c) pigmentos o agentes ignífugos;

A8 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0 a 5 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes de A1 a A4), de los compuestos seleccionados del grupo que consiste en etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, glicerol, etilenglicol y propilenglicol con el componente B que comprende diisocianatos, poliisocianatos, mezclas de diisocianatos y/o poliisocianatos, mezcla de isómeros o prepolímeros, en el que la producción tiene lugar en un índice del 50 al 150, preferentemente del 60 al 105 y de manera particularmente preferente del 65 al 90, y todas las partes en peso de los componentes de A1 a A8 en la presente solicitud de patente siendo estandarizada de forma que la suma de las partes en peso de A1 + A2 + A3 + A4 en la composición sea 100.

La producción de espumas sobre la base de isocianato se conoce como tal y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 1 694 142, DE-A 1 694 215 y DE-A 1 720 768 y también en el manual Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Polyurethane, editado por Vieweg und Höchtlein, Carl Hanser Verlag Munich 1966 y también en la nueva edición de este libro, editado por G. Oertel, Carl Hanser Verlag Munich, Viena 1993.

Para la producción de espumas sobre la base de isocianato, pueden emplearse los componentes que se describen con más detalle a continuación.

Se han establecido varias características en la técnica anterior para especificar los poliéter polioles:

La funcionalidad de los poliéter polioles se determina por la funcionalidad de los compuestos iniciadores empleados.

El hidroxilo o índice de OH según la norma DIN 53240, que es una medida del contenido de grupos de hidroxilo expresados en mg de KOH/g.

Cuando se usan epóxidos en los que la apertura del anillo causa la formación de diferentes grupos de hidroxilo (por ejemplo, primarios o secundarios), por un lado, se expresa la proporción de los respectivos epóxidos en el poliéter poliol y, por otro lado, se expresa la proporción de grupos de hidroxilo primarios o secundarios en base al índice total de grupos de hidroxilo presente en el poliéter poliol.

El peso molecular (M_n o M_w), que es una medida de la longitud de las cadenas de polialquileno de los poliéter polioles.

Las cantidades anteriormente mencionadas pueden relacionarse entre sí mediante la siguiente ecuación: 56.100 = índice de OH · (M_w/ funcionalidad hidroxilo).

Componente A1

El componente A1 contiene de 40 a 90 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 3, un contenido de oxietileno de > 60 % en peso, preferentemente de > 70 % en peso, más del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente del 75 al 85 % en moles de grupos OH primarios, y un índice de hidroxilo de ≥ 10 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g, preferentemente de ≥ 30 mg de KOH/g a ≤ 50 mg de KOH/g.

Los poliéter polioles del componente A1 son productos de adición de óxido de alquileno de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de "Zerewitinoff", por ejemplo, poliéter polioles con un índice de hidroxilo según la norma DIN 53240 de ≥ 10 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g, preferentemente de ≥ 30 mg de KOH/g a ≤ 50 mg de KOH/g.

Los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno de activos de "Zerewitinoff" que se emplean para los poliéter polioles tienen funcionalidades de 2 a 6, preferentemente de 3, y son hidroxifuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol butano-1,4-diol hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-pentano-1,5-diol, dodecano-1,12-diol glicerol,

trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, y productos de condensación de formaldehído y fenol o melamina o urea que contienen grupos metilol. Preferentemente, se emplean como compuestos iniciadores el glicerol y/o trimetilolpropano.

Ejemplos de óxidos de alquileno adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente, el óxido de propileno y el óxido de etileno se introducen en la mezcla de reacción individualmente, en una mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileno se dosifican sucesivamente, los productos resultantes contienen cadenas de poliéter con estructuras en bloque. Los productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por el aumento en concentraciones de grupos terminales primarios, que confieren una reactividad de isocianato ventajosa a los sistemas. Preferentemente, el componente A1 tiene un contenido de oxietileno de > 60 % en peso, preferentemente de > 70 % en peso, y más del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente del 75 a 85 % en moles de grupos OH primarios,

Componente A2

El componente A2 contiene de 0 a 40 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 2, un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 10 % en peso, de manera particularmente preferente libre de unidades de oxietileno, menos del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente menos del 10 % en moles de grupos OH primarios, y un índice de OH de ≥ 8 mg de KOH/g de ≤ 112 mg de KOH/g.

Los poliéter polioles del componente A2 son productos de adición de óxido de alquileno de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de "Zerewitinoff", por ejemplo, poliéter polioles con un índice de hidroxilo según la norma DIN 53240 de ≥ 8 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g.

Los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno de activos de "Zerewitinoff" que se emplean para los poliéter polioles tienen funcionalidades de 2 a 6, preferentemente de 2, y son hidroxifuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol butano-1,4-diol hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-pentano-1,5-diol, dodecano-1,12-diol glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, y productos de condensación de formaldehído y fenol o melamina o urea que contienen grupos metilol. Preferentemente, el propilenglicol se emplea como compuesto iniciador.

Ejemplos de óxidos de alquileno adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente, el óxido de propileno y el óxido de etileno se introducen en la mezcla de reacción individualmente, en una mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileno se dosifican sucesivamente, los productos resultantes contienen cadenas de poliéter con estructuras en bloque. Los productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por el aumento en concentraciones de grupos terminales primarios, que confieren una reactividad de isocianato ventajosa a los sistemas. Preferentemente, el componente A2 tiene un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 10 % en peso, de manera particularmente preferente libre de unidades de oxietileno, y menos del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente menos del 10 % en moles de grupos OH primarios.

Componente A3

El componente A3 contiene de 0 a 40 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 3, un contenido de oxietileno del 0 al 50 % en peso, más del 50 % en moles de grupos OH primarios y un índice de OH ≥ 8 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g

Los poliéter polioles del componente A3 son productos de adición de óxido de alquileno de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de "Zerewitinoff", es decir, poliéter polioles con un índice de hidroxilo según la norma DIN 53240 de ≥ 8 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g.

Los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno de activos de "Zerewitinoff" que se emplean para los poliéter polioles tienen funcionalidades de 2 a 6, preferentemente de 3, y son hidroxifuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol butano-1,4-diol hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-pentano-1,5-diol, dodecano-1,12-diol glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, y productos de condensación de formaldehído y fenol o melamina o urea que contienen grupos metilol. Preferentemente, se emplean como compuestos iniciadores el glicerol y/o trimetilolpropano.

Ejemplos de óxidos de alquileno adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente, el óxido de propileno y el óxido de etileno se introducen en la mezcla de reacción individualmente, en una mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileno se dosifican sucesivamente, los productos resultantes contienen cadenas de poliéter con estructuras en bloque. Los productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por el aumento en concentraciones de grupos

terminales primarios, que confieren una reactividad de isocianato ventajosa a los sistemas. Preferentemente, el componente A3 tiene un contenido de oxietileno del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, y más del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente del 80 al 90 % en moles de grupos OH primarios,

Componente A4

El componente A4 contiene de 0 a 30 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, preferentemente de 3, un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 10 % en peso, de manera particularmente preferente libre de unidades de oxietileno, menos del 50 % en moles de grupos OH y un índice de OH ≥ 112 mg de KOH/g

Los poliéter polioles del componente A4 son productos de adición de óxido de alquileno de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de "Zerewitinoff", es decir, los poliéter polioles con un índice de hidroxilo según la norma DIN 53240 ≥ 112 mg de KOH/g.

Los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno de activos de "Zerewitinoff" que se emplean para los poliéter polioles tienen funcionalidades de 2 a 6, preferentemente de 3, y son hidroxifuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol butano-1,4-diol hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-pentano-1,5-diol, dodecano-1,12-diol glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, y productos de condensación de formaldehído y fenol o melamina o urea que contienen grupos metilol. Preferentemente, se emplean como compuestos iniciadores el glicerol y/o trimetilolpropano.

Ejemplos de óxidos de alquileno adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente, el óxido de propileno y el óxido de etileno se introducen en la mezcla de reacción individualmente, en una mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileno se dosifican sucesivamente, los productos resultantes contienen cadenas de poliéter con estructuras en bloque. Los productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por el aumento en concentraciones de grupos terminales primarios, que confieren una reactividad de isocianato ventajosa a los sistemas. Preferentemente, el componente A4 tiene un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 10 % en peso, de manera particularmente preferente libre de unidades de oxietileno, y menos del 50 % en moles de grupos OH primarios, preferentemente menos del 10 % en moles de grupos OH primarios.

Componentes adicionales

Los componentes que se describen en el presente documento son poliéter polioles que contienen material de relleno (5.1), en los que el material de relleno es un producto de reacción de un diisocianato o poliisocianato con un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular de 400 a 18.000 (5.2).

Los poliéter polioles que contienen material de relleno tienen una estructura de material de relleno de 5. 1.1 Las dispersiones de poliurea que se han obtenido mediante la reacción de diaminas y diisocianatos en presencia del componente de poliol 5.2 (dispersiones PHD) y/o 5.1.2 dispersiones que contienen grupos uretano, obtenidos mediante reacción de alcanolaminas y diisocianatos en el componente de poliol 5.2 (polioles PIPA).

Los poliéter polioles que contienen material de relleno según el componente 5.1.1 (dispersión PHD) se preparan, por ejemplo, mediante polimerización *in situ* de un isocianato o una mezcla de isocianatos con una diamina y/o hidrazina en un poliol según el componente 5.2, preferentemente en un poliéter poliol. La dispersión PHD se prepara preferentemente mediante reacción de una mezcla de isocianato que comprende del 75 al 85 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato (2,4-TDI) y del 15 al 25 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato (2,6-TDI) con una diamina y/o hidrazina en un poliéter poliol, preferentemente en un poliéter poliol preparado por alcoxilación de un iniciador trifuncional (tal como, por ejemplo, glicerol y/o trimetilolpropano). Se describen procedimientos para la preparación de dispersiones PHD, por ejemplo, en los documentos US 4.089.835 y US 4.260.530.

En el caso de poliéter polioles que contienen material de relleno según el componente 5.1.2 se trata preferentemente de poliéter polioles modificados con PIPA (poliadición de poliisocianatos con alcanolaminas), en los que el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 2,5 a 4 y un peso molecular de 500 a 18.000.

Los componentes de partida según el componente 5.2 son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato de un peso molecular de 400 a 18.000. Además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tio o grupos carboxilo, se entiende entre estos que son preferentemente compuestos que contienen grupos hidroxilo, en particular, de 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente los que tienen un peso molecular de 1.000 a 7.000, preferentemente de 2.000 a 7.000, por ejemplo, poliéteres y poliésteres que contienen al menos 2, generalmente de 2 a 8, pero preferentemente de 2 a 6, grupos hidroxilo, así como policarbonatos y poliesteramidas, tal como son conocidos de por sí para la preparación de poliuretanos homogéneos y celulares tal y como se describen, por ejemplo, En el documento EP- 0 007 502, páginas 8-15. Son preferentes según la invención los poliéter polioles que contienen al menos dos grupos hidroxilo. Preferentemente, los poliéter polioles se preparan

mediante adición de óxidos de alquileno (tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o sus mezclas) a iniciadores tales como etilenglicol propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, manitol y/o sacarosa, de tal modo que pueda ajustarse una funcionalidad de 2 a 8, preferentemente de 2,5 a 6, de modo particularmente preferente de 2,5 a 4.

Los componentes adicionales también pueden contener como componente 5.3 poliéter polioles cargados con una estructura de material de relleno que comprende dispersiones que se obtienen mediante injerto de monómeros olefínicamente insaturados (por ejemplo estireno y/o acrilonitrilo) en un poliéter poliol (tal como, por ejemplo, un poliéter poliol según el componente 5.2) (polioles SAN), empleándose estos ahora en cantidades tales que el contenido de material de relleno, basándose en el componente de poliol que contiene 5.1 y 5.2, es de hasta el 5 % en peso, preferentemente de hasta el 2 % en peso de material de relleno (que resulta del componente 5.3).

Los componentes 5.1 y 5.2 pueden estar presentes en una relación de peso de 5.1: 5.2 = 100: 0 a 20: 80, de modo particularmente preferente en una relación de peso de 5.1: 5.2 = 100: 0 a 60: 40. Los componentes 5.1 y 5.3 pueden estar presentes en una relación de peso de 5.1: 5.3 = 99:1 a 1:99 preferentemente en una relación de peso de 5.1: 5.3 50:50 a 1:99.

El contenido de material de relleno, con respecto al componente de poliol que contiene 5.1, opcionalmente 5.2 y/o 5.3 es preferentemente del 0 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 5 al 20 en peso.

Componente A5

Las sustancias empleadas como componente A5 son agua o agentes espumantes físicos.

Algunos ejemplos de agentes espumantes físicos son dióxido de carbono y/o sustancias orgánicas muy volátiles.

Componente A6

La sustancia empleada como componente A6 es urea en cantidades de 0,5 a 5,0 partes en peso, preferentemente de 0,8 a 2,0 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A8).

La urea se emplea preferentemente como una solución en agua que contiene, por ejemplo, del 20 - 50 % en peso de urea.

Componente A7

Las sustancias empleadas como componente A7 son sustancias auxiliares y aditivos tales como

a) catalizadores (activadores),
b) aditivos tensioactivos (surfactantes) tales como emulsionantes y estabilizantes de espuma, especialmente los que tienen bajas emisiones, por ejemplo, productos de la serie Tegostab® LF,
c) aditivos como retardantes de reacción (por ejemplo, sustancias de reacción ácida tales como ácido clorhídrico o halogenuros ácidos orgánicos), reguladores celulares (tales como por ejemplo parafina o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos), pigmentos, colorantes, agentes ignífugos (por ejemplo fosfato de tricresilo), estabilizantes frente al envejecimiento y frente al efecto de los agentes atmosféricos, plastificantes, sustancias con actividad fungistática y bacteriostática, materiales de relleno (por ejemplo, sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbón o lavada) y agentes de desmoldeo.

Estas sustancias auxiliares y aditivos que pueden emplearse de forma concomitante se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 000 389, páginas 18-21. Otros ejemplos de sustancias auxiliares y aditivos que pueden emplearse de forma concomitante según la invención, así como detalles sobre el procedimiento de uso y modo de acción, se describen, por ejemplo, en las páginas 104-127 del manual Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 3ª edición, 1993.

Las sustancias usadas según la invención como catalizadores a) son los denominados catalizadores reactivos tales como

α) derivados de urea y/o
β) aminas y/o aminoéteres que cada uno contiene un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato. Preferentemente, el grupo funcional es un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario. Estos catalizadores particularmente preferentes tienen la ventaja de un comportamiento con muy baja migración y emisiones.

Se mencionan como ejemplo particularmente preferente los siguientes catalizadores:

(3-dimetilaminopropil)urea, (3-dimetilaminopropolamina)urea, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N,N-trimetil-N-hidroxietil-bisaminoetil éter y 3-dimetilaminopropolamina.

Componente A8

Las sustancias que pueden emplearse como componente A8 son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y con un peso molecular de 62 a 399. Estos deben entenderse como compuestos significativos que tienen grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tio y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que tienen grupos hidroxilo y/o grupos amino, que actúan como extensores de cadena o agentes reticulantes. Estos compuestos tienen normalmente de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. Las sustancias usadas como componente A8 son etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, glicerol, etilenglicol y propilenglicol. Otros ejemplos de compuestos de componente A8 se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 16-17.

Componente B

Las sustancias usadas como componente B son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos tales como los que se describen en la publicación de W. Siefkenen Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo los de fórmula (I)

$$Q(NCO)_n \qquad (I)$$

en la que

n = 2 - 4, preferentemente 2-3,
y
Q es un radical de hidrocarburo alifático con 2 – 18 átomos de C, preferentemente 6 - 10 átomos de C, un radical de hidrocarburo cicloalifático con 4 – 15 átomos de C, preferentemente 6 - 13 átomos de C, o un hidrocarburo aralifático con 7 - 15 átomos de C, preferentemente 7 - 13 átomos C.

Algunos ejemplos de poliisocianatos son los que se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 7-8. Normalmente son preferentes los poliisocianatos que se encuentran accesibles fácilmente en la industria, por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"), polifenilpolimetilenpoliisocianatos tales como los preparados mediante condensación de anilina y formaldehído ("MDI bruto"), y poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular, los poliisocianatos modificados que derivan de 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato. Preferentemente, el poliisocianato empleado es al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende 2,4- y 2,6-toluilenisocianato, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilenpoliisocianato) ("MDI polinuclear").

Se ha probado que el uso de MDI que tiene un contenido de monómero del 75 al 86 % en peso resulta particularmente ventajoso. Es preferente la proporción del isómero 2,4' de MDI en el conjunto del contenido de monómero del MDI del 8 al 45 % en peso, de modo particularmente preferente del 25 al 40 % en peso. también es posible emplear prepolímeros de dichos poliisocianatos como componente B. Estos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la prepolimerización de dichos poliisocianatos con compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo de hidroxilo. Algunos ejemplos que se pueden mencionar son poliéter o poliéster polioles que tienen de uno a cuatro grupos de hidroxilo y pesos moleculares de 62 a 15.000 g/mol. Es de modo particularmente preferente usar prepolímeros que se han obtenido mediante prepolimerización con los poliéter polioles A1, A2 o A3 de acuerdo con la invención.

En una realización particularmente preferente, se emplea un prepolímero a base de MDI que es el producto de reacción de MDI, que contiene del 45,0 al 55,0 % en peso de 4,4'-MDI , del 30 al 40 % en peso de 2,4'-MDI y del 5,0 al 15,0 % en peso de MDI polinuclear, con un poliéter poliol del componente A1 descrito anteriormente. La proporción de isómeros de MDI en el prepolímero es del 92,0 al 98,0 % en peso.

El índice ofrece la relación porcentual de la cantidad de isocianato usado realmente para la cantidad estequiométrica, por ejemplo, la cantidad de grupos de isocianato (NCO) calculados para la conversión de equivalentes de OH.

$$\text{Índice} = [(\text{cantidad de isocianato usado}) : (\text{cantidad de isocianato calculada})] \bullet 100$$

Las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles se producen haciendo reaccionar los componentes de reacción mediante el procedimiento de una etapa conocido en sí, a menudo empleando equipo mecánico, por ejemplo, el que se describe en el documento EP-A 355 000. Los detalles del equipo de procesamiento que también se considera según la invención se describen, por ejemplo, en las páginas 139 a 265 del manual Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por Vieweg and Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1993.

Las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles producidas mediante el procedimiento según la invención pueden producirse bien como moldes o planchas de espuma. Preferentemente, las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles según la invención se producen como moldes de espuma.

La invención por lo tanto proporciona también las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles producidas según la invención, que pueden estar en forma de planchas de espuma de poliuretano flexible o, preferentemente, moldes de espuma de poliuretano flexible. Las espumas de poliuretano flexibles que se pueden obtener según la invención se usan, por ejemplo, en la tapicería de muebles, relleno textil, colchones, asientos de coche, soportes para la cabeza, apoyabrazos, esponjas y elementos estructurales.

Las espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles producidas mediante el procedimiento según la invención se distinguen por tener emisiones volátiles de ≤ 0,50 mg/m^3, preferentemente de ≤ 0,20 mg/m^3 y de modo particularmente preferente de ≤ 0,11 mg/m^3, y un pH de 6,5 a 7,5, preferentemente de 6,6 a 7,4 y de modo particularmente preferente de 6,8 a 7,2.

Ejemplos

Los siguientes materiales y abreviaturas son tal como sigue:

poliol A1:	Poliéter poliol con un índice de OH de 37 mg de KOH/g, fabricado mediante la adición de óxido de propileno y óxido de etileno, que tiene un contenido de óxido de etileno del 71,1 % en moles y un contenido de grupos OH primarios del 83 % en moles.
poliol A2:	Poliéter poliol con un índice de OH de 56 mg de KOH/g, fabricado mediante la adición de óxido de propileno.
Dabco® NE 1070:	solución que comprende [3-(dimetilamino)propil]urea, Air Products, Hamburgo, Alemania.
Niax® Catalyst EF-867:	catalizador reactivo que comprende agua, bis-(N,N-dimetilaminoetoxietil)isoforona dicarbamato y [3-(dimetilamino)propil]urea, Momentive Performance Chemicals, Leverkusen, Alemania.
Dabco® 33 LV:	Catalizador no reactivo - 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano) (33 % en peso) en dipropilenglicol (67 % en peso), Air Products, Hamburgo, Alemania).
NMI:	N-metilimidazol
Tegostab® B 8465:	estabilizante de espuma basado en polietersiloxano, Evonik Goldschmidt GmbH, Alemania.
Tegostab® B 8409:	estabilizante de espuma basado en polietersiloxano, Evonik Goldschmidt GmbH, Alemania.
Urea Tech:	urea sólida, grado técnico, contenido de nitrógeno 46 %.
Prepolímero de MDI:	prepolímero resultante de la reacción de MDI (48,4 % en peso de 4,4'-MDI, 36,9 % en peso de 2,4'-MDI y 11,4 % de en peso polinuclear de MDI) y Poliéter poliol A1; el contenido de MDI en el prepolímero es de aproximadamente el 96,5 % en peso; contenido de NCO del 31,8 %, la viscosidad a 25 ºC es de 35 mPas.

El valor de OH se determinó según la norma DIN 53240.

Los valores de emisión COV (compuestos orgánicos volátiles) se determinaron según el procedimiento OEKO-TEX® STANDARD 100.

El valor de pH se determinó mediante la norma UNI EN ISO 3170.

Fabricación de espumas de poliuretano moldeadas

La espuma de poliuretano viscoelástica moldeada se ha fabricado mediante el procesamiento de los componentes de partida de la Tabla 1 por medio moldeado por espuma bajo las condiciones convencionales de procesamiento para la producción de espumas de poliuretano moldeadas usando un patrón de alta presión con 270 g/s de rendimiento. La urea sólida (grado técnico, 46 % de nitrógeno) se dispersa previamente en 1,8 p.p. de agua para obtener una solución de urea (40 % de urea) antes de dosificarla en el recipiente. El agua restante de 1,7 p.p. se dosifica adicionalmente a la mezcla de poliol de forma que hay presente un total de 3,5 p.p. de agua en la formulación completa.

La Tabla 1 muestra el índice característico para el procesamiento (se obtiene la cantidad de componente B a emplear en relación al componente A a partir de aquí). El índice característico (índice de isocianato) indica la relación porcentual de la cantidad de isocianato realmente empleada en la cantidad estequiométrica, es decir, calculada, de grupos isocianatos (NCO) para la reacción de los equivalentes de OH.

Índice característico = [(cantidad de isocianato empleado) : (cantidad de isocianato calculado)] ● 100 (I).

Tabla 1: Fabricación de espumas de poliuretano moldeadas

		Ejemplo 1	Ejemplo 2 (comp.)	Ejemplo 3 (comp.)
	poliol A1 [p.p.]	79,16	79,16	79,16
	poliol A2 [p.p.]	14,84	14,84	14,84
	Agua total (A5) [p.p.]	3,5	3,5	3,5
	Urea técnica (A6) [p.p.]	1,2	-	-
	Dabco® NE 1070 (A7) [p.p.]	0,3	0,5	-
componentes de partida	Catalizador Niax® EF-867 (A7) [p.p.]	-	0,3	-
	Dabco® 33 LV (A8) [p.p.]	-	-	0,5
	NMI (A8) [p.p.]	-	-	0,15
	Tegostab® B 8465 (A7) [p.p.]	0,8	0,8	0,8
	Tegostab® B 8409 (A7) [p.p.]	0,5	0,5	0,5
	Prepolímero-MDI-[RP] (B)	43	43	43
	Índice característico	70	70	70
	valor de pH	7	9,5	9,5
	COV [mg/m^3]	0,093	0,1 - 0,2	>0,5
Abreviaturas: comp. = ejemplo comparativo; p.p. = partes en peso RP = relación de peso del componente A con respecto al componente B en el determinado índice característico y en relación con 100 partes en peso del componente A.				

La espuma de poliuretano moldeada inventiva (ejemplo 1) tiene un valor de pH de pH = 7 y un valor de COV de 0,09 mg/m^3, mientras que el ejemplo 2 comparativo (uso de un sistema catalizador reactivo, pero sin urea adicional) únicamente cumple los criterios de espumas con baja emisión pero no cumple los criterios de valor de pH neutro. La espuma fabricada con un catalizador de amina terciaria convencional en ausencia de urea (ejemplo comp. 3) no cumple ambos criterios.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de espumas de poliuretano viscoelásticas flexibles que pueden obtenerse haciendo reaccionar el componente A:

A1 de 40 a 90 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, un contenido de oxietileno de > 60 % en peso, más del 50 % en moles de grupos OH primarios y un índice de hidroxilo (índice de OH) de ≥ 10 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g;
A2 de 0 a 40 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, menos del 50 % en moles de grupos OH primarios y un índice de OH de ≥ 8 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g,
A3 de 0 a 40 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, un contenido de oxietileno del 0 al 50 % en peso, más del 50 % en moles de grupos OH primarios y un índice de OH ≥ 8 mg de KOH/g a ≤ 112 mg de KOH/g
A4 de 0 a 30 partes en peso de al menos un poliéter poliol con una funcionalidad de 2 a 6, un contenido de oxietileno del 0 al 30 % en peso, menos del 50 % en moles de grupos OH y un índice de OH ≥ 112 mg de KOH/g
las partes en peso de los componentes A1 a A4 suman hasta 100;
A5 de 0,5 a 25 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de agua y/o agentes espumantes físicos;
A6 de 0,5 a 5,0 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de urea;
A7 de 0,05 a 30 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de sustancias auxiliares y aditivos tales como

a) catalizadores
b) aditivos tensioactivos,
c) pigmentos o agentes ignífugos;

A8 de 0 a 10 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4) de compuestos seleccionados del grupo que consiste en etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, glicerol, etilenglicol y propilenglicol,

con el componente B que comprende diisocianatos, poliisocianatos, mezclas de diisocianatos y/o poliisocianatos, mezcla de isómeros o prepolímeros, en la que la producción tiene lugar en un índice de 50 a 150, y todas las partes en peso de los componentes A1 a A8 se estandarizan de forma que la suma de las partes en peso de A1 +A2+A3+A4 en la composición es 100.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente A1 tiene un contenido de oxietileno de > 70 % en peso y el componente A2 tiene un contenido de oxietileno del 0 al 10 % en peso.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el componente A7 contiene

α) derivados de urea y/o
β) aminas o amino éteres que cada uno contiene un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato,

como catalizadores a).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente A6 se emplea en cantidades de 0,8 a 2,0 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de los componentes A1 a A4).

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** un prepolímero se emplea como componente B.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el componente A1 se emplea en la prepolimerización.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se emplea MDI en la prepolimerización.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la cantidad de componente B se elige de forma que el índice se encuentra en el intervalo de 60 a 105.

9. Espuma de poliuretano viscoelástica que puede obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Espuma de poliuretano viscoelástica según la reivindicación 9 en la forma de una espuma de poliuretano flexible moldeada o en plancha.

11. Uso de espuma de poliuretano viscoelástica según la reivindicación 9 para la fabricación de tapicería de

muebles, relleno textil, colchones, asientos de coche, soportes para la cabeza, apoyabrazos, esponjas y elementos estructurales.