

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 985**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2020 PCT/EP2020/068962**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2021 WO21004993**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2020 E 20737003 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 3994201**

54 Título: **Espumas de poliuretano autosoplante libre de isocianatos**

30 Prioridad:

05.07.2019 EP 19184743

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

19.02.2024

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE LIÈGE (100.0%)
Place du Vingt Août 7
4000 Liège, BE**

72 Inventor/es:

**DETREMBLEUR, CHRISTOPHE;
THOMASSIN, JEAN-MICHEL;
GRIGNARD, BRUNO;
MONIE, FLORENT y
JEROME, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 958 985 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano autosoplante libre de isocianatos

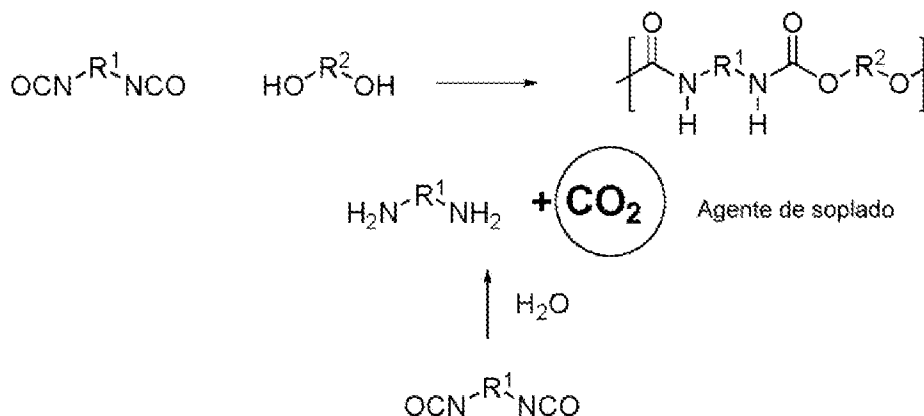
Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para producir espumas de poliuretano autosoplantes libres de isocianatos a partir de formulaciones de poliuretano curables reactivas libres de isocianatos, los productos formados de estas y las formulaciones para usar en dicho proceso.

Antecedentes de la invención

10 Los poliuretanos (PU) se emplean en una amplia gama de aplicaciones, especialmente en forma de espumas. Dependiendo de su composición, las espumas de poliuretano pueden variar en estructura desde espumas blandas y flexibles hasta espumas rígidas usadas en materiales aislantes o estructurales. Las espumas de poliuretano flexibles o rígidas son piezas clave en el diseño de materiales para el bienestar, muebles, colchones, absorción de impactos, aislamientos térmicos/acústicos o selladores.

15 Industrialmente, las espumas de poliuretano se obtienen con mayor frecuencia mediante polimerización entre un poliisocianato y un oligómero terminado en hidroxilo (poliol). La formación de espuma generalmente es inducida por la generación *in situ* de dióxido de carbono (CO₂) tras la adición de agua en la formulación reactiva (véase el esquema de reacción a continuación). El agua provoca la hidrólisis del isocianato en CO₂ actuando como agente de soplado y amina que se incorpora a las cadenas de PU en crecimiento.

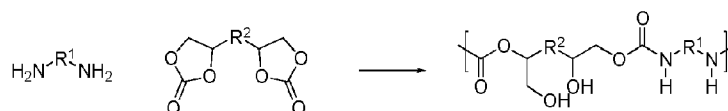


Esquema de reacción: producción convencional de espumas de PU a partir de química basada en isocianatos

20 En lugar de agua, se pueden usar otros agentes de soplado para realizar la expansión y la formación de espuma de la matriz polimérica. El agente de soplado puede producirse *in situ* como producto de reacción de los agentes reaccionantes (como agua e isocianato que producen dióxido de carbono). Estos agentes de soplado se denominan agentes químicos de soplado. O el agente de soplado puede ser un agente de soplado físico, es decir, un compuesto no reactivo contenido en la composición polimérica que permite generar burbujas en la matriz polimérica durante su formación, dando lugar, por eso, a espuma.

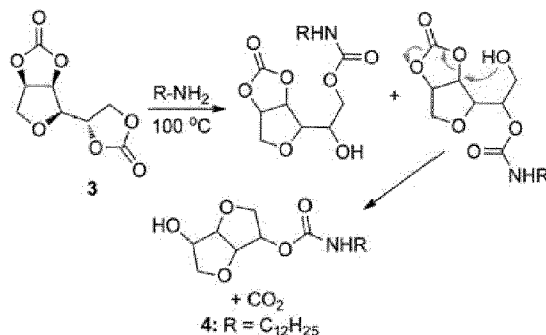
30 Sin embargo, las espumas de poliuretano derivadas de poliisocianatos están asociadas con problemas medioambientales porque las materias primas de isocianato, en particular, el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI) y el diisocianato de tolueno (TDI), los isocianatos más usados en la industria del poliuretano, y las correspondientes diaminas aromáticas se clasifican como tóxicas (sustancias cancerígenas, mutagénicas y tóxicas para la reproducción). La exposición prolongada puede provocar problemas de salud como asma u otras enfermedades pulmonares. También se producen a partir del fosgeno, aún más tóxico y explosivo, y su descomposición induce la formación de productos cancerígenos, mutagénicos y tóxicos para la reproducción. Debido a estas preocupaciones, la manipulación de isocianato está estrictamente regulada por REACH.

35 Por lo tanto, es necesario desarrollar formas más ecológicas y seguras de producir PU sostenibles que no se deriven de poliisocianatos. La síntesis de poliuretanos sin isocianato (NIPU) mediante copolimerización de un monómero de carbonato bicíclico y una diamina representa una de las alternativas más prometedoras a la síntesis convencional de PU. Estos polímeros también se denominan polihidroxiuretanos (véase el esquema de reacción a continuación). Véase "Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s", por L. Maisonneuve, O. Lamazelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 22, 12407-12439.



Esquema de reacción: síntesis de NIPU mediante poliadición de poli(carbonatos cíclicos) con poli(aminas).

5 Encontrar estrategias eficientes para formar espumas con NIPU en condiciones industrialmente relevantes o mediante procesos industriales convencionales (formación de espuma por extrusión reactiva, moldeo reactivo, formación de espuma en el lugar...) es un gran desafío y es estratégico para muchos proveedores clave a la hora de desarrollar productos novedosos respetando las normativas medioambientales. Por ahora es difícil formar espuma con formulaciones de NIPU curables mediante un método de autosoplado. Los carbonatos cíclicos muestran una reactividad diferente en comparación con los poliisocyanatos y, a diferencia de los PU convencionales, la simple adición de agua en la formulación de NIPU no promueve la formación espontánea *in situ* de CO₂ como agente de soplado. Hasta la fecha, las espumas microcelulares de NIPU con densidades de 100 kg/m³ a 300 kg/m³ se han producido usando solcano, un disolvente fluorado (como se describe en el documento EP 3199569 y describen Mulhaupt et al., "Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams", *Macromol. Mater. Eng.*, 2016, 301, 944-952) o la tecnología de CO₂ supercrítico siguiendo un proceso de dos pasos (como lo describen Detrembleur et al., "CO₂-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: from bio- and CO₂-sourced monomers to potentially thermal insulating materials", *Green Chem.*, 2016, 18, 2206-2215) como agentes de soplado físicos partiendo de una formulación curable o polímeros preformados, respectivamente. Además de los agentes de soplado físicos, Caillol et al. (Caillol et al., "A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams", *Eur. Polym. J.*, 2015, 66, 129-138 y Caillol et al., "Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams", *Eur. Polym. J.*, 2016, 84, 873-888) informaron sobre el uso de Momentive MH15 como agente de soplado químico para producir espumas de NIPU con densidades de 100 kg/m³ a 300 kg/m³ a partir de formulaciones reactivas a una temperatura de 80 °C a 120 °C durante 14 h o a temperatura ambiente (formación de espumas en 7 días). Sin embargo, Momentive MH15 libera hidrógeno altamente inflamable (el agente de soplado) mediante descomposición química. Este rasgo hace que el uso de Momentive MH15 sea muy arriesgado y complicado de manejar a escala industrial. En 2018, North et al. (North & al., "Renewable Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol", *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 4265-4271) publicaron la formación de espumas de NIPU autosoplantes mediante la descarboxilación de un carbonato cíclico específico, el biscarbonato de sorbitán, a través de una reacción secundaria intramolecular inducida por aminas (véase el esquema de reacción a continuación). Esta reacción secundaria, normalmente observada en poca extensión, solo permitió formar una matriz de NIPU que contenía burbujas en lugar de una espuma de NIPU de baja densidad, y solo se observó para este biscarbonato específico y, por tanto, tiene un alcance limitado.



Esquema de reacción: reacción responsable para la formación del agente de soplado (CO₂) en el trabajo del North.

35 La producción de una gran diversidad de espumas de NIPU a partir de formulaciones autosoplantes usando productos de partida de fácil acceso y bajo coste en condiciones libres de disolventes es actualmente un desafío. Una de las principales dificultades de los procedimientos de autosoplado es generar el agente de soplado cuando el NIPU está lo suficientemente reticulado para atrapar el agente de soplado y mantener las burbujas dentro de la matriz polimérica. Si la formulación de NIPU no es lo suficientemente viscosa (no está lo suficientemente curada), el agente de soplado abandona la matriz y no se forma espuma. Si el NIPU está demasiado reticulado (demasiado curado), el agente de soplado no puede formar espuma con la matriz porque el NIPU es demasiado rígido e impide la expansión.

40 Por consiguiente, con la presente invención se busca proporcionar una formulación autosoplante para preparar espumas de NIPU de densidad variable y buena calidad de espuma. Con la presente invención se busca además proporcionar un proceso para preparar espumas de NIPU a partir de dichas formulaciones autosoplantes que sea fácil de implementar a escala industrial.

Descripción de la invención

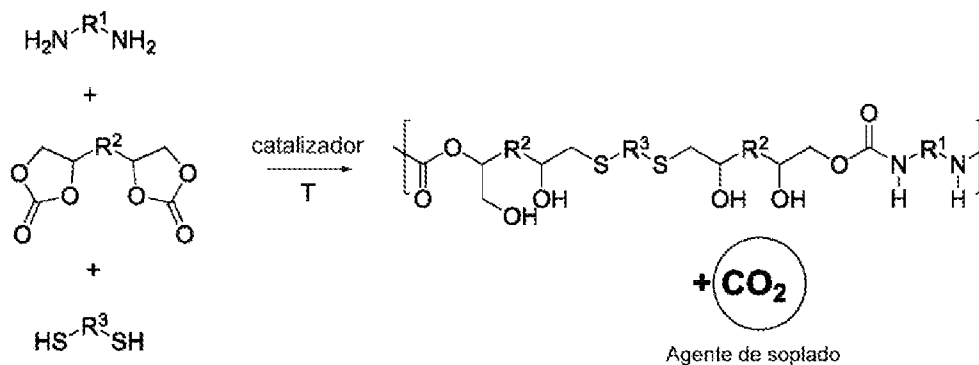
Los autores de la presente invención han logrado proporcionar una formulación y un proceso que satisfacen todas estas necesidades.

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación curable libre de isocianato para preparar una espuma autosoplante de poliuretano, comprendiendo dicha formulación al menos un carbonato cíclico multifuncional que tiene al menos dos grupos carbonato cíclicos al final de la cadena (compuesto A), al menos una amina multifuncional (compuesto B), al menos un tiol multifuncional (compuesto C) y al menos un catalizador (compuesto D).

10 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una espuma autosoplante de poliuretano que comprende los pasos de proporcionar dicha formulación y curarla para promover la formación de CO₂ y formar una espuma de poliuretano sin isocianato.

Según otro aspecto más de la presente invención, con dicho proceso se proporciona una espuma de poliuretano sin isocianato usando dicha formulación.

15 Sorprendentemente, los autores encontraron que los carbonatos cíclicos sufren descarboxilación al reaccionar con tioles en presencia de un catalizador apropiado, normalmente una (organo)base, en la formulación de NIPU (mezcla de poliaminas y carbonatos policíclicos), generando por eso *in situ* el agente de soplado que conduce a la formación de espumas de NIPU (véase el esquema de reacción a continuación).



20 Esquema de reacción: esquema general para la formación de NIPU autosoplantes según la invención (para mayor claridad, se ilustra para NIPU no reticulados).

25 Sorprendentemente, la incorporación de tioles en la formulación de NIPU proporciona espumas de NIPU autosoplantes generalmente a una temperatura de 60 °C a 160 °C cuyas densidad y propiedades mecánicas pueden ajustarse controlando el contenido y la estructura de tiol, y la composición y la estructura de carbonato/amina. La formación de polímeros de NIPU ocurre simultáneamente con la alquilación descarboxilativa de tioles con carbonatos, promoviendo la expansión del material al calentarlo generalmente en 1 min (por ejemplo, a alta temperatura como 160 °C) a 24 h, proporcionando espumas flexibles a rígidas con densidades generalmente dentro del intervalo de 10 kg/m³ a 800 kg/m³. Como ventaja adicional, además de formar el agente de soplado (CO₂), la reacción de los tioles con los carbonatos cíclicos forma uniones tioéter que se incorporan dentro de la estructura del polímero y, por lo tanto, contribuyen también a la formación del polímero y, por tanto, ayudan a fijar la morfología estructural 3D de las espumas. El contenido de uniones uretano y tioéter depende del contenido de amina/tiol en la formulación inicial. Por lo tanto, la estructura de la espuma de NIPU de la presente invención es diferente a las del estado de la técnica que no contienen uniones tioéter.

35 El tiol interviene además como diluyente reactivo y permite ajustar la viscosidad de la formulación de partida. Controlar la viscosidad de la mezcla precursora es un parámetro clave para permitir la fácil deposición de las formulaciones sobre diversos sustratos sin usar disolventes orgánicos. La formulación de NIPU se puede aplicar por cualquier medio adecuado. Los ejemplos incluyen la deposición con jeringas, mediante pistolas o inyectores, mediante procesos continuos, mediante moldeo reactivo o formación reactiva de espuma, mediante medios de pulverización, mediante extrusoras.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 es un espectro de RMN de ¹H del producto bruto formado después de 120 minutos por la aminólisis catalizada por DBU (compuesto D) de carbonato de propileno (compuesto E) con 2,2'-(etilendioxi)-bis-etilamina (compuesto B).

La figura 2 es una evolución temporal de la aminólisis del carbonato de propileno (compuesto E) en condiciones libres de disolvente a 80 °C. Comparación de la actividad catalítica de varios compuestos D.

5 La figura 3 es una evolución temporal de la alquilación descarboxilativa de 2,2'-(etilendioxo)dietanol (compuesto C) con carbonato de propileno (compuesto E) promovida por DBU (compuesto D) en condiciones libres de disolvente a 80 °C.

La figura 4 es una evolución temporal de la conversión de carbonato de propileno (compuesto E) para la alquilación descarboxilativa libre de disolvente de 2,2'-(etilendioxo)dietanol (compuesto C) a 80 °C. Evaluación comparativa de la actividad catalítica de varios compuestos D.

10 La figura 5 son estudios de cinética comparativos de la alquilación descarboxilativa de 2,2'-(etilendioxo)dietanol (compuesto C) y la reacción de aminólisis (con el compuesto B) de carbonato de propileno (compuesto E) promovida por el compuesto D (figura A: catalizador DBU, figura B: catalizador DMAP) en condiciones libres de disolvente a 80 °C.

15 La figura 6 es la influencia de la temperatura en la alquilación descarboxilativa impulsada por DBU (compuesto D) de 2,2'-(etilendioxo)dietanol (compuesto C) con carbonato de propileno (compuesto E) en condiciones libres de disolvente.

La figura 7 es una caracterización SEM de las espumas del ejemplo 4.

La figura 8 es una caracterización SEM de las espumas del ejemplo 5.

La figura 9 es una caracterización SEM de las espumas del ejemplo 6.

La figura 10 es una caracterización SEM de las espumas del ejemplo 8.

20 La figura 11 es una caracterización SEM de las espumas del ejemplo 9.

La figura 12 es una caracterización SEM de las espumas del ejemplo 10.

Descripción de realizaciones

25 La terminología usada para describir realizaciones particulares no es limitante de la invención. Tal como se usan en este documento, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. El término "y/o" incluye cualquier combinación y todas las combinaciones de uno o más de los elementos enumerados asociados. Se entenderá que los términos "comprende" y/o "que comprende" especifican la presencia de rasgos indicados, pero no excluyen la presencia o la adición de otro u otros rasgos diferentes. Se entenderá además que cuando se hace referencia a un paso particular de un método como posterior a otro paso, puede seguir directamente a dicho otro paso o se pueden llevar a cabo uno o más pasos intermedios antes de llevar a cabo el paso particular, a menos que se especifique lo contrario.

30 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares y con referencia a ciertos dibujos, pero la invención no se limita a los mismos sino únicamente a las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solo esquemáticos y no limitativos. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos podrá estar exagerado y no dibujado a escala con fines ilustrativos.

35 Los términos "aproximadamente" o "estimado" y similares son sinónimos y se usan para indicar que el valor modificado por el término tiene un intervalo entendido asociado, donde el intervalo puede ser +20%, +15%, +10%, +5% o +1%. El término "sustancialmente" se usa para indicar que un resultado (por ejemplo, un valor de medición) está cerca de un valor objetivo, donde cerca puede significar, por ejemplo, que el resultado está dentro del 80% del valor, dentro del 90% del valor, dentro del 95% del valor, o dentro del 99% del valor.

40 En la siguiente descripción, las expresiones "libre de isocianato" y "sin isocianato" se refieren a composiciones que no contienen poliisocianatos.

El término "cetona" indica un grupo C=O.

El término "heteroátomo" indica un átomo seleccionado entre N, O, S, Si y S(O)_n (donde n es 0, 1 o 2), SiO.

45 El término "cicloalquilo" indica un anillo de carbono monovalente o bivalente de 3 a 8 miembros, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

El término "heterociclo" indica un radical mono- o bicíclico, no aromático, monovalente o bivalente, de cuatro a nueve átomos en el anillo en el que de uno a tres átomos del anillo son heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S(O)_n (donde n es 0, 1 o 2), siendo C los átomos restantes del anillo. Particularmente es piperidilo o un carbonato cíclico.

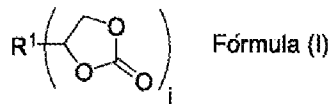
El término "arilo" indica un grupo carbocíclico aromático monovalente o bivalente que contiene de 6 a 14, particularmente de 6 a 10, átomos de carbono y que tiene al menos un anillo aromático o múltiples anillos condensados en los que al menos un anillo es aromático. Los ejemplos incluyen fenilo, bencilo, naftilo, bifenilo, antrilo, azalenilo o indanilo.

5 El término "heteroarilo" indica un grupo aromático cíclico monovalente o bivalente que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos, que tiene al menos un anillo aromático o múltiples anillos condensados en los que al menos un anillo es aromático. El anillo aromático puede ser un anillo de 6 miembros, tal como piridinilo, o un anillo de 5 miembros, tal como tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo, oxadiazolilo, imidazolilo, triazolilo o tiadiazolilo.

10 La formulación de la presente invención comprende al menos un carbonato cíclico multifuncional que tiene al menos dos grupos carbonato cíclicos al final de la cadena (compuesto A), al menos una amina multifuncional preferiblemente alifática (compuesto B), al menos un tiol multifuncional (compuesto C) y al menos un catalizador (compuesto D).

15 Ventajosamente, la formulación curable de la invención es un líquido o un líquido viscoso a temperatura ambiente (25 °C). Preferiblemente, la viscosidad de dicha formulación curable es menor o igual que 20 000 mPa.s a 50 °C, más preferiblemente menor que 10 000 mPa.s a 50 °C, lo más preferiblemente menor que 5000 mPa.s a 50 °C medido con un reómetro oscilatorio, con barrido de frecuencia oscilatoria a 50 °C, un 5% de deformación, 100 rad s⁻¹ a 0.1 rad s⁻¹. En caso de que la formulación curable no sea un líquido o un líquido viscoso a temperatura ambiente, se vuelve líquida calentando a una temperatura de entre 40 °C y 80 °C.

20 El compuesto A se elige entre los carbonatos cíclicos multifuncionales que tienen al menos dos carbonatos cíclicos al final de la cadena (o los llamados carbonatos cíclicos externos multifuncionales) o una mezcla de estos. En general, dichos compuestos A corresponden a la fórmula (I):

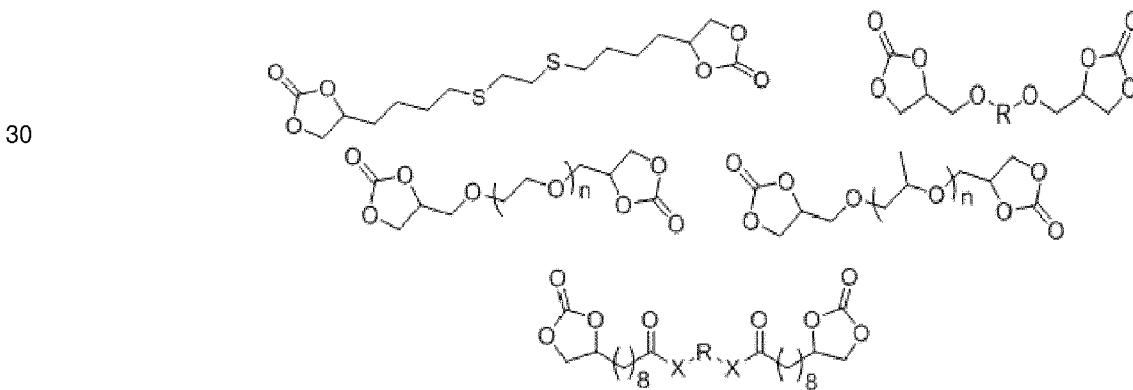


en donde

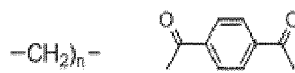
i es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 10, más particularmente 2 o 3,

25 R¹ es un enlace de carbono entre los anillos de carbonato cíclico o es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un heteroátomo, una cetona, un cicloalquilo, un heterociclo, un arilo o un heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 3 a 60 átomos de carbono.

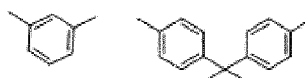
Ejemplos adecuados de compuestos A para uso en la presente invención incluyen los siguientes:

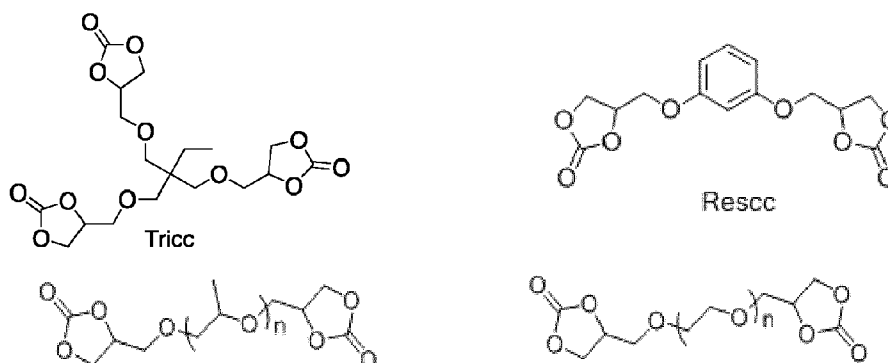


con x = O o N



con R =





Los compuestos A se pueden preparar a gran escala mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, a partir de polioles, convirtiendo todas las funciones alcohol o parte de las funciones alcohol de dicho poliol en funciones glicidil éter, seguido de la carbonatación de dichas funciones glicidil éter como se describe en el documento EP 3 199 569A1, o por epoxidación de moléculas que llevan al menos 2 dobles enlaces externos, seguido de la reacción de acoplamiento de dióxido de carbono (organo)catalizada como se describe en L.-N. He & al., "One-pot stepwise synthesis of cyclic carbonates directly from olefins with CO₂ promoted by K₂S₂O₈/NaBr", *J. CO₂ Util.*, 2016, 16, 313-317 y por R. Wang & al., "Direct Synthetic Processes for Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂", *Catal. Surv. from Asia*, 2011, 15, 49-54, y por C. Detrembleur & al., "Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies", *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 2651.

El compuesto B se elige entre las aminas multifuncionales o una mezcla de estas. En general, dichos compuestos B corresponden a la fórmula (II):



en donde

j es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 6,

R^2 es un arilo o un heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar sustituidos por un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono, y

en donde cada R^1 puede ser independientemente hidrógeno, un alquilo o un cicloalquilo.

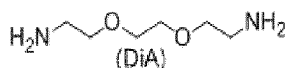
El compuesto B actúa como endurecedor al reaccionar con grupos carbonato cíclicos de los compuestos A y compuestos E y F opcionales como se describe más adelante, entrecruzando por eso las cadenas de carbonato cíclicos entre sí.

Ejemplos de compuestos B adecuados para usar en la presente invención incluyen aquellas aminas que se usan clásicamente para el curado con resina epoxidica, por ejemplo, diaminas, en particular, diaminas alifáticas lineales, tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, butano-1,4-diamina, pentano-1,5-diamina, 1,6-diaminohexano o 1,12-diaminododecano, o diaminas alifáticas cíclicas, tales como isoforondiamina (IPDA), triaminas, tales como tris(2-aminoetil)amina, o cualquier otra poliamina, como polietilenimina (por ejemplo, Lupasol[®] FG de BASF) o diaminas de ácidos grasos diméricos como Priamine[®] 1074 o Priamine[®] 1071 de Croda o Jeffamine[®] (series D, ED, EDR o T) de Huntsman Petrochemical, LLC, o diamina aromática, tal como o-xililenodiamina, m-xililenodiamina, p-xililenodiamina o 1,2-difeniletildiamina.

El uso como compuesto B de aminas multifuncionales con segmentos de cadena larga y/o un bajo número de funciones -NH₂ (como Lupasol[®] FG e IPDA) darán espumas flexibles, mientras que el uso de poliaminas con segmentos de cadena corta y/o un alto número de funciones -NH₂ (como 1,6-diaminohexano o Priamine[®] 1074) dará espumas rígidas.

Alternativamente, también se pueden usar aminas multifuncionales secundarias en lugar de las primarias, o usarse en combinación con las primarias.

Los compuestos B particularmente preferidos son



El compuesto C se elige entre tioles multifuncionales o una mezcla de estos. En general, dichos compuestos C corresponden a la fórmula (III):



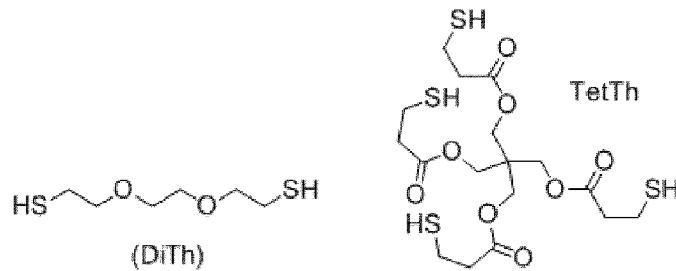
en donde

5 k es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 6,

10 R^3 es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un heteroátomo, una cetona, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono, o R^3 es un grupo polimérico lineal o ramificado.

15 Ejemplos de compuestos C adecuados para su uso en la presente invención incluyen bitioles, tritioles, tetratioles o hexatioles, preferiblemente pentaeritritotriol, tioltrimetilpropano, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetratioglicolato de pentaeritritol y/o tioglicolato de trimetilolpropano, isocianurato de tris[2-(3-mercaptopropionilo)xi]etilo]. El compuesto C también puede ser un polímero telequérico, ramificado o de múltiples brazos que porta grupos tiol en cada extremo de la cadena (tal como polietilenglicol ditiol o polipropilenglicol ditiol) o a lo largo de la cadena principal del polímero como grupos colgantes, o un péptido o una proteína que contiene al menos dos tioles.

Los compuestos C particularmente preferidos, que también tienen el beneficio de no tener casi olor, son



20 El compuesto D, el catalizador, se usa para aumentar la cinética de la reacción carbonato/amina (por tanto, la formación de NIPU) y para permitir la descarboxilación del carbonato cíclico y por tanto la formación de espuma. Se puede usar una amplia gama de catalizadores (véase, por ejemplo, Blain et al., *Green Chemistry* 2014, 16, 4286). La elección del catalizador adecuado depende de la formulación específica usada, pero también de la temperatura usada para formar la espuma. Como ejemplos no limitativos, el compuesto D puede elegirse entre los catalizadores de amina, tales como el triazabicyclodeceno (TBD), el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), u otras guanidinas y amidinas, trimetilhidroxietilendiamina, trimetilaminopropiletanolamina, dimetiletanolamina, bis(2-dimetilaminoetil) éter, trietilendiamina, dimetilaminociclohexano, N-metilmorfolina, dimetilaminopiridina (DMAP), trimetilamina (NEt_3), trimetilamina, fosfacenos, fosfinas (trialil- y trialquilfosfinas).

35 El compuesto D también puede elegirse entre las sales iónicas o los líquidos iónicos compuestos por una combinación de un catión y un anión. El catión puede seleccionarse entre metales alcalinos tales como Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ u otro metal como Mg^{2+} , Ca^{2+} o cationes orgánicos que incluyen amonio (fórmula 1), fosfonio (fórmula 2), imidazolio (fórmula 3), pirazolio (fórmula 4), triazolio (fórmula 5), tetrazolio (fórmula 6), piridinio (fórmula 7), piperidinio (fórmula 8), pirrolidinio (fórmula 9), guanidinio (fórmula 10) o amidinio (fórmula 11).

40 En donde: R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y/o R_6 son independientemente un hidrógeno o un anillo aromático o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, uno o varios átomos de carbono de los cuales pueden estar reemplazados con un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 1 átomo de carbono, en particular, de 1 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 1 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 1 a 10 átomos de carbono.

El anión puede seleccionarse entre haluro (I^- , Br^- , o Cl^-), carbonato (CO_3^{2-}), hidróxido (OH^-), carboxilato (fórmula 12) o dicarboxilato (como oxalato), fenolato (fórmula 13), catecolato (fórmula 14), pirogalolato (fórmula 15), boronato (fórmula 16), imidazolida (fórmula 17).

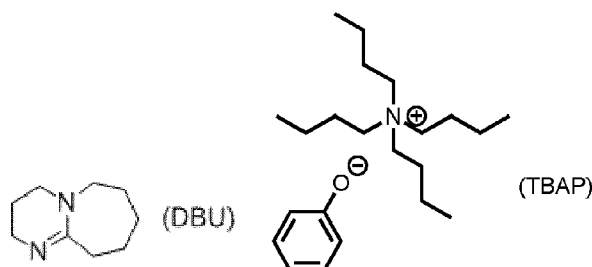
45 En donde: R_1 , R_2 y/o R_3 son independientemente un hidrógeno o un anillo aromático o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, uno o varios átomos de carbono de los cuales pueden estar reemplazados con un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 1 átomos de carbono, en particular,

de 1 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 1 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 1 a 10 átomos de carbono.

- 5 Otros compuestos D adecuados incluyen sales metálicas de ácidos inorgánicos o catalizadores organometálicos tales como octoato estannoso, octoato de plomo, dilaurato de dibutilestaño, acetato de potasio o etilhexoato de potasio, o mezclas de estos. Otros compuestos D adecuados incluyen fosfinas tales como triarilfosfinas y monoalquilbifosfinas, bases, tioureas, fosfacenos, carbenos o carbenos enmascarados (como se describe en Taton et al., en "N-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis", *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 2142).

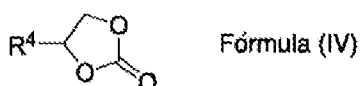
También se pueden usar mezclas de varios catalizadores diferentes, de la misma clase o no.

- 10 Preferiblemente, la alquilación descarboxilativa de tiol polifuncional (compuesto C) y la aminólisis de carbonatos cíclicos (compuesto A) deberían ocurrir con velocidades similares. Preferiblemente, la aminólisis de carbonatos cíclicos debería ser ligeramente más rápida para permitir la formación de cadenas poliméricas de viscosidad suficiente para formar espuma mediante la liberación de CO₂ generado *in situ*. Por lo tanto, puede ser importante la elección adecuada del catalizador (compuesto D) para ayudar a ajustar la velocidad de aminólisis de los carbonatos (a)cíclicos y la velocidad de descarboxilación por ditioles. Los catalizadores particularmente preferidos para usar como compuesto D en la presente invención son 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), oxalato de tetrabutilamonio y fenolato de tetrabutilamonio (TBAP).



- 20 Opcionalmente, la formulación de la presente invención puede contener además uno cualquiera o una mezcla de carbonato cíclico monofuncional (compuesto E), carbonatos cíclicos multifuncionales que tienen al menos dos grupos carbonato cíclicos en la cadena (compuesto F), tioles monofuncionales (compuesto G) y poliepóxidos (compuesto H).

El compuesto E actúa generalmente como diluyente reactivo y se elige entre los carbonatos cíclicos monofuncionales o una mezcla de estos, que corresponden preferiblemente a la fórmula (IV) o una mezcla de estos.

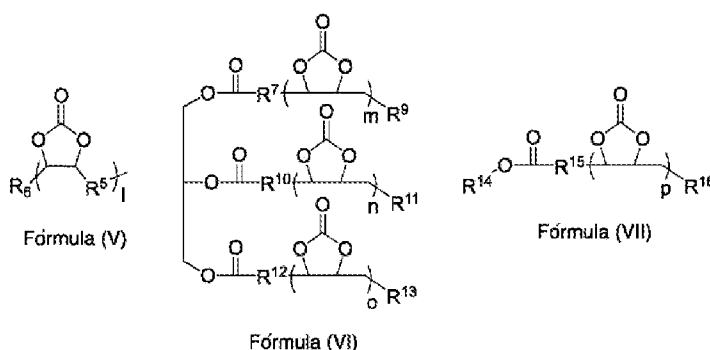


- 25 en donde

R⁴ es hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, p. ej. con un grupo funcional tal como un alcohol, una amina secundaria o terciaria, un ácido carboxílico, un alqueno, un éster, etc. y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 1 átomo de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono.

Ejemplos adecuados de compuestos E para uso en la presente invención son carbonato de etileno, carbonato de propileno, 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, etc.

- 35 El compuesto F contribuye a la formación de la matriz de NIPU; debido al impedimento estérico causado por los carbonatos cíclicos internos, reacciona más lentamente que el compuesto A. El compuesto F se elige entre carbonatos cíclicos internos multifuncionales que tienen, por tanto, al menos dos grupos carbonato cíclicos en la cadena (los llamados carbonatos cíclicos internos) o cualquier mezcla de estos. El compuesto F puede corresponder a cualquiera de las fórmulas (V), (VI) y (VII) o una mezcla de estas.



en donde:

1 y p son n6meros enteros mayores o iguales que 2, en particular, de 2 a 6,

m, n y o son n6meros enteros mayores o iguales que 1,

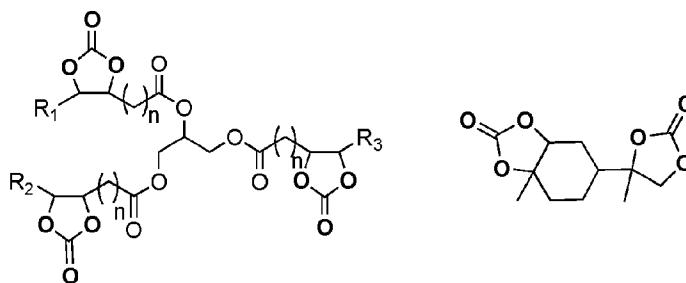
5 R⁶ es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un hetero6tomo, una cetona, un cicloalquilo o un heterociclo, un arilo o un heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 6tomos de carbono, en particular, de 2 a 60 6tomos de carbono, m6s particularmente de 2 a 20 6tomos de carbono, incluso m6s particularmente de 2 a 15 6tomos de carbono,

15 R⁵ es una cadena hidrocarbonada lineal, que puede estar sustituida o no sustituida y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un hetero6tomo, una cetona, un cicloalquilo o un heterociclo, un arilo o un heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar no sustituido o sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 6tomos de carbono, en particular, de 2 a 60 6tomos de carbono, m6s particularmente de 2 a 20 6tomos de carbono, incluso m6s particularmente de 2 a 15 6tomos de carbono, y en donde R⁵ puede formar una estructura de anillo con R⁶,

R⁷, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁵ y R¹⁶ son cada uno independientemente una cadena hidrocarbonada lineal, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 6tomos de carbono, en particular, de 2 a 60 6tomos de carbono, m6s particularmente de 2 a 20 6tomos de carbono, incluso m6s particularmente de 2 a 15 6tomos de carbono,

20 R¹⁴ es hidr6geno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 1 6tomo de carbono, en particular, de 1 a 5 6tomos de carbono, m6s particularmente de 1 a 3 6tomos de carbono.

25 El compuesto F son todas mol6culas que contienen carbonatos c6clicos internos que pueden prepararse mediante todos los m6todos conocidos en la t6cnica, tales como mediante el acoplamiento (organo)catalizado de di6xido de carbono a aceites vegetales epoxidados o 6steres/6cidos grasos. Tambi6n se pueden usar aceites vegetales epoxidados parcialmente ciclocarbonados o 6steres/6cidos grasos. Ejemplos de compuestos F adecuados son:



30 El compuesto G tambi6n reacciona con el carbonato c6clico para generar CO₂, pero no reticular6 la matriz debido a su monofuncionalidad y permite injertar grupos interesantes a NIPU. El compuesto G se elige entre tiol monofuncional o cualquiera de sus mezclas y corresponde preferiblemente a la f6rmula (VIII):



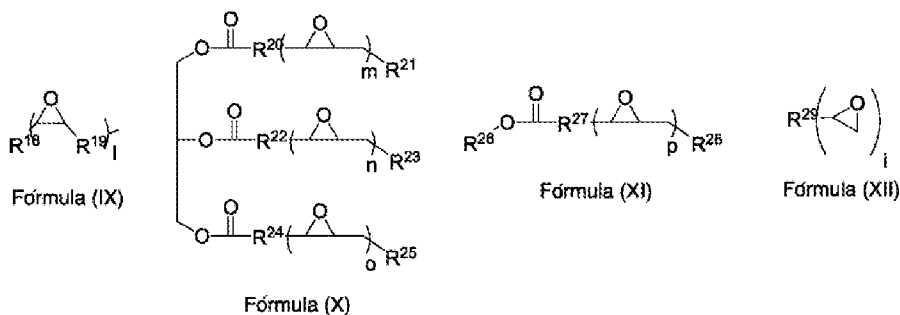
en donde:

R¹⁷ es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido o un grupo polim6rico lineal o ramificado o una cadena de polidialquilsiloxano o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que puede estar sustituida o no

sustituida, p. ej. con un grupo funcional tal como alcohol, amina primaria, secundaria o terciaria, ácido carboxílico, éster, etc., y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados con un heteroátomo, una cetona, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono.

El compuesto G puede ser cualquier tiol monofuncional, pero se prefiere el tiol monofuncional de alto punto de ebullición. También se prefieren tioaminas tales como cisteamina o cisteína porque el grupo tiol contribuye a la formación del agente de soplado y a la formación de la unión tioéter, y el grupo amino contribuye a la formación de la unión uretano.

El compuesto H se elige entre poliepóxidos o una mezcla de estos y contribuirá a la reticulación del material. Preferiblemente, el compuesto H corresponde a cualquiera de la fórmula (IX), (X), (XI) o (XII):



en donde:

i es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 10,

l y p son números enteros mayores o iguales que 2, en particular, de 2 a 6,

m , n y o son números enteros mayores o iguales que 1,

R^{18} es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados que pueden estar reemplazados por un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono,

R^{19} es una cadena hidrocarbonada lineal, uno o varios grupos hidrocarbonados de los cuales pueden estar reemplazados por un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono,

R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{27} y R^{28} son cada uno independientemente una cadena hidrocarbonada lineal, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono,

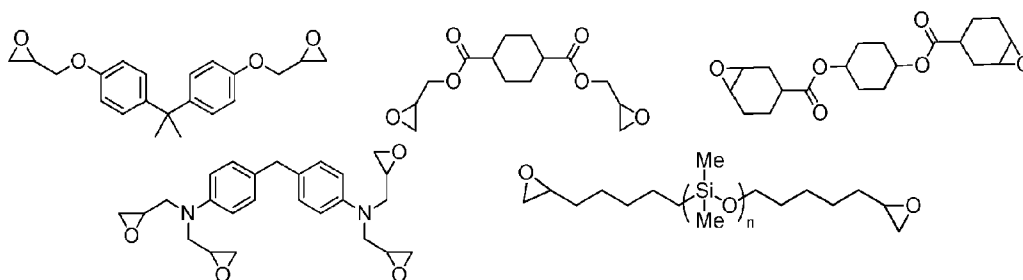
R^{26} es hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 1 átomo de carbono, en particular, de 1 a 5 átomos de carbono, más particularmente de 1 a 3 átomos de carbono,

R^{29} es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, uno o varios grupos hidrocarbonados de los cuales pueden estar sustituidos por un heteroátomo, un cicloalquilo, un heterociclo, un arilo o un heteroarilo, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 3 átomos de carbono, en particular, de 3 a 60 átomos de carbono, o una cadena de polidimetilsiloxano o un copolímero de bloques que contiene una secuencia de polidimetilsiloxano tal como poli(óxido de etileno)-*b*-poli(dimetilsiloxano).

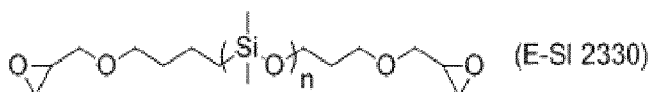
Ejemplos de compuestos H adecuados son poliepóxidos que se usan en formulaciones para resinas epoxídicas, tales como aceite de linaza epoxidado, aceite de soja epoxidado, aceite de colza epoxidado, resina de leñas celulósicas epoxidadas o aceite de maní epoxidado, diepóxido de poli(dimetilsiloxano), éster diglicidílico del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, éster diglicidílico del ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diglicidílico del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster diglicidílico del ácido ftálico, éster diglicidílico del ácido isoftálico, éster diglicidílico del ácido tereftálico, éster diglicidílico del ácido norbornenodicarboxílico, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, adipato de bis((3,4-epoxiciclohexil)-metilo), éster diglicidílico del ácido

5 4,5-epoxitetrahidroftálico y 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidil-anilina). Otros poliepóxidos adecuados son diglicidil éter aromático, ciclohexano-1,4-dimetanol-diglicidil éter, ciclohexano-1,2-dimetanol-diglicidil éter, bisfenol-A-diglicidil éter, bisfenol-F-diglicidil éter, bisfenol-S-diglicidil éter, N, N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, 4,4'-metilen-bis(N, N-diglicidil-anilina), bis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de 1,4-ciclohexanodimetanol, cicloolefina epoxidada tal como dióxido de vinilciclohexeno y dióxido de dicitlopentadieno, poli(dimetilsiloxano) con funciones epoxi (tal como TEGOMER E-SI 2330 vendido por Evonik), (polietilenglicol) con funciones epoxi, (polipropilenglicol) con funciones epoxi.

A continuación, se ilustran algunos ejemplos específicos del compuesto H:



10 Un compuesto H particularmente preferido es



15 La cantidad de compuesto A generalmente varía del 18% en peso al 80% en peso, en particular, del 40% en peso al 70% en peso, más en particular, del 40% al 60% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

La cantidad de compuesto B generalmente varía del 10% en peso al 80% en peso, en particular, del 10% al 70% en peso, más en particular, del 10% en peso al 50% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

20 La cantidad de compuesto C generalmente varía del 1% en peso al 60% en peso, en particular, del 2% al 40% en peso, más en particular, del 5% al 20% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

25 La relación molar entre el compuesto A, el compuesto B y el compuesto C afectará la formación de espuma de las formulaciones y las propiedades de las espumas obtenidas. Según una realización preferida de la presente invención, se usa una cantidad equimolar de grupos carbonato cíclicos (del compuesto A) y respectivamente grupos amino (del compuesto B) + grupos tiol (del compuesto C).

La cantidad de compuesto D generalmente varía del 0.1% en peso al 15% en peso, en particular, del 0.5% en peso al 7% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

30 La cantidad de compuesto E generalmente varía del 0% en peso al 50% en peso, en particular, del 1% en peso al 50% en peso, más en particular, del 5% en peso al 10% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

La cantidad de compuesto F generalmente varía del 0% en peso al 50% en peso, en particular, del 1% en peso al 50% en peso, más en particular, del 2% en peso al 20% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

35 La cantidad de compuesto G generalmente varía del 0% en peso al 50% en peso, en particular, del 1% en peso al 50% en peso, más en particular, del 2% en peso al 10% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

La cantidad de compuesto H generalmente varía del 0% en peso al 50% en peso, en particular, del 0.1% en peso al 50% en peso, más en particular, del 0.5% en peso al 20% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de los compuestos.

40 La formulación de la presente invención se obtiene mezclando los ingredientes, compuestos A, B, C, D y opcionalmente E, F, G y H a una temperatura de entre 15 °C y 120 °C, preferiblemente entre 25 °C y 80 °C, y más preferiblemente entre 25 °C y 60 °C. La mezcla se puede realizar usando cualquier equipo de mezcla adecuado, incluyendo equipo de mezcla estática, equipo de mezcla por impacto u otro equipo de mezcla adecuado.

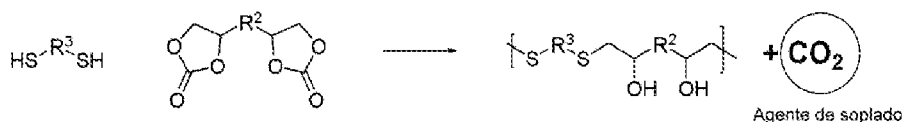
Aunque el agente de soplado CO_2 se genera *in situ*, la formulación de la presente invención puede contener agente de soplado químico o físico adicional. En particular, se puede añadir un agente de soplado físico, especialmente cuando se buscan espumas de NIPU con un alto rendimiento de aislamiento térmico. Ejemplos de tales agentes de soplado físicos adecuados incluyen cualquiera de los agentes de soplado físicos usados para formular espumas aislantes térmicas tales como alcanos (por ejemplo, pentano), cicloalcanos (por ejemplo, ciclopentano) e hidrofluoroalcanos. Un hidrofluorocarbono líquido no inflamable preferido sin potencial de agotamiento del ozono es Solkane 365/227 o Solvokan. La cantidad de estos agentes de soplado adicionales varía del 0% en peso al 70% en peso, preferiblemente entre el 10% en peso y el 30% en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso de la formulación. Estos agentes de soplado se añaden a la formulación que contiene todos los demás ingredientes generalmente a una temperatura entre 10 °C y 30 °C para evitar la vaporización completa del agente de soplado antes de una mezcla efectiva con la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción puede contener además ingredientes opcionales tales como plastificantes, cargas, colorantes, conservantes, agentes enmascaradores de olores, retardantes de llama, supresores de humo, agentes tixotrópicos, agentes desmoldeantes, tensioactivos, estabilizadores de espuma, biocidas, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos o nucleadores de células espumosas.

Se pueden usar estabilizadores para estabilizar las espumas de NIPU. Estabilizadores adecuados son polidimetilsiloxano reactivo y poli(óxido de etileno). También se pueden añadir cargas, tales como sílice, arcillas, nanotriquititas de celulosa, negro de humo, nanotubos de carbono, grafeno, etc. La adición de cargas puede crear ventajosamente nodos de nucleación para el control de la densidad de la espuma y la distribución del tamaño de las células (de 1 μm a un intervalo de 1-2 mm). Las cargas también pueden mejorar el rendimiento mecánico de las espumas. Las espumas que contienen cargas se denominan espumas nanocompuestas. Las cargas pueden funcionalizarse mediante grupos reactivos apropiados, como epóxidos, aminas, carbonato cíclico o tiol, haciéndolos reactivos.

El rendimiento mecánico de las espumas (desde materiales flexibles hasta rígidos) también se puede ajustar seleccionando la estructura adecuada de carbonatos cíclicos (compuestos A, E, F) y/o aminas (compuesto B) y/o tioles (compuestos C y G) y/o poliepóxidos (compuesto H).

Según la invención, el agente de soplado se forma por descarboxilación de carbonatos cíclicos (compuestos A, E y F) por tioles (compuesto C) en presencia de un catalizador (compuesto D). El agente de soplado (dióxido de carbono) crea agujeros en la matriz polimérica, produciendo por eso una estructura celular. Además de la producción del agente de soplado, esta reacción conduce a la formación de uniones tioéter según la siguiente reacción:



Por lo tanto, esta reacción conduce al anclaje químico del tiol a la cadena polimérica y contribuye a la reticulación del polímero. Esto es particularmente importante para las propiedades mecánicas de los materiales finales, pero también para evitar la difusión del tiol dentro de la matriz polimérica después de la preparación de la espuma. La formación del agente de soplado ocurre generalmente a una temperatura de entre 25 °C y 200 °C, preferiblemente entre 40 °C y 150 °C y más preferiblemente entre 60 °C y 120 °C.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una espuma de poliuretano sin isocianato autosoplante que comprende los pasos de proporcionar una formulación como se describió anteriormente mezclando los compuestos A, B, C y opcionalmente otros aditivos, en presencia de compuesto D para formar una mezcla viscosa y curar dicha formulación para promover la formación de CO_2 y formar una espuma de poliuretano sin isocianato.

El curado y la expansión de la matriz polimérica ocurren simultáneamente y se pueden lograr en un tiempo relativamente corto después de mezclar los ingredientes (entre 10 segundos y 24 horas) y conduce a una espuma homogénea. Aunque la formación de espuma puede ser rápida (de 1 minuto a unas pocas horas), la mezcla de reacción expandida se puede curar durante un tiempo más largo (de 2 a 24 h) calentando hasta que esté en un estado libre de pegajosidad. El curado hasta un estado libre de pegajosidad generalmente tiene lugar en unas pocas horas (por ejemplo, 14 h a 100 °C).

El curado y la expansión generalmente ocurren a una temperatura de entre 25 °C y 200 °C, preferiblemente entre 40 °C y 150 °C y más preferiblemente entre 60 °C y 120 °C.

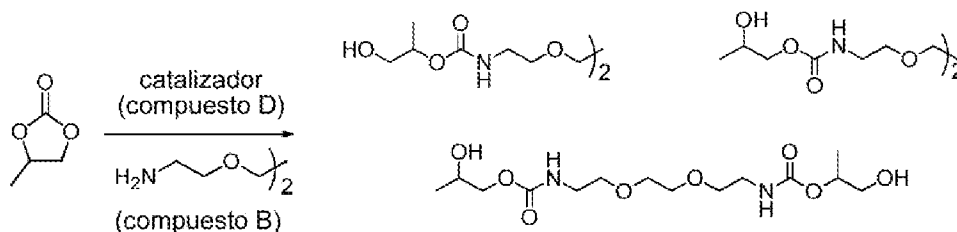
Opcionalmente, se pueden añadir los compuestos E, F, G y/o H a los ingredientes en el primer paso del proceso para ajustar la viscosidad de la mezcla y/o las propiedades finales de la espuma. Estos compuestos se pueden añadir independientemente unos de otros o se pueden añadir en forma de mezcla.

- Según otra realización de la presente invención, el proceso para preparar una espuma de poliuretano autosoplante sin isocianato comprende los pasos siguientes: mezclar los compuestos A y B en presencia del compuesto D para formar una mezcla viscosa, curar parcialmente dicha mezcla para formar un prepolímero viscoso de poliuretano sin isocianato, añadir el compuesto C a dicho prepolímero y curar dicha mezcla para formar una espuma de poliuretano sin isocianato. Opcionalmente, se pueden añadir los compuestos E, F, G y/o H a los ingredientes en el primer paso del proceso o en el paso 3 en donde se añade el compuesto C para ajustar la viscosidad de la mezcla y/o las propiedades finales de la espuma.
- Según una realización adicional de la presente invención, el proceso implica mezclar los compuestos A y B en presencia del compuesto C para formar una mezcla viscosa, curar parcialmente dicha mezcla para formar un prepolímero viscoso de poliuretano sin isocianato cargado con el compuesto C sin reaccionar, añadir el compuesto D a dicha mezcla de prepolímero y curar dicha mezcla para promover la formación de CO₂ y formar una espuma de poliuretano sin isocianato. Opcionalmente, se pueden añadir los compuestos E, F, G y/o H a los ingredientes en el primer paso del proceso para ajustar la viscosidad de la mezcla y/o las propiedades finales de la espuma.
- La formación del prepolímero ocurre mediante curado generalmente a una temperatura de entre 25 °C y 200 °C, preferiblemente entre 40 °C y 150 °C y más preferiblemente entre 60 °C y 120 °C. Este paso se detiene antes de que el polímero esté completamente reticulado, por tanto, cuando la mezcla permanece viscosa.
- El compuesto C se añade y se mezcla a los ingredientes generalmente a una temperatura entre 15 °C y 120 °C, preferiblemente entre 20 °C y 80 °C y más preferiblemente entre 25 °C y 60 °C.
- El curado y la expansión final de la espuma generalmente ocurre a una temperatura entre 25 °C y 200 °C, preferiblemente entre 40 °C y 150 °C y más preferiblemente entre 60 °C y 120 °C.
- El proceso de la presente invención proporciona las siguientes ventajas: no se forman subproductos, no se liberan compuestos orgánicos volátiles y no se usan disolventes orgánicos. Además, el presente proceso es compatible con los procesos de fabricación existentes para la formación de espuma de PU convencional y es tolerante al aire, al agua o a otra humedad.
- Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una espuma de poliuretano sin isocianato que se puede obtener mediante dicho proceso.
- La espuma de poliuretano obtenida contiene uniones uretano y tioéter, cuyo contenido está fijado por el contenido de amina, carbonato cíclico y tiol usados en las formulaciones.
- El proceso de la invención permite preparar espumas flexibles y rígidas en una amplia gama de densidades.
- La espuma de la invención puede ser de alta densidad (mayor que 80 kg/m³) o de baja densidad (menor o igual que 80 kg/m³). La densidad de la espuma de la invención puede ser menor que 800 kg/m³, en particular, de 10 kg/m³ a 400 kg/m³, o de 20 kg/m³ a 200 kg/m³.
- Los tamaños de poro de la espuma son generalmente menores que 5000 μm, en particular, menores que 1000 μm.
- Preferiblemente, las espumas de la invención tienen una temperatura de transición vítrea de -40 °C a 200 °C.
- El módulo de compresión de las espumas según la invención puede ser de 0.005 MPa a 1000 MPa, en particular, de 0.02 MPa a 200 MPa. El módulo de compresión se mide en una máquina Instron (5566) en modo de compresión a una velocidad de 1 mm/min. La pendiente de la curva deformación/tensión en el régimen elástico se usa para calcular el módulo de compresión.
- Las espumas de NIPU según la presente invención se pueden usar en cualquier sector en donde se puedan usar espumas de PU tradicionales, por ejemplo, en el sector de la automoción, aeronáutica, construcción, vivienda, calzado y salud. Las aplicaciones adecuadas incluyen paneles sándwich para aislamiento térmico (aislamientos de edificios y transporte) y/o espumas de aislamiento acústico para el bienestar (colchones, muebles, asientos, automóviles), empaques en juntas de espuma/adhesión para sellado (hormigón, vidrio, metales, madera), también juntas para ventanas de automóviles o edificios y para la fijación de paneles de celdas solares.
- Las formulaciones viscosas reactivas y/o curables de la presente invención se pueden aplicar sobre diversos sustratos (metal, madera, vidrio, textiles...) usando jeringas o pulverizadores. Las presentes formulaciones también se pueden usar con formación de espuma por extrusión reactiva continua o en moldeo por inyección reactivo. La formulación de la presente invención también se puede pulverizar y curar en un segundo paso.
- La invención se ilustra, entre otros, por los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En primer lugar, se realizó un estudio comparativo de varios catalizadores para las reacciones de aminólisis de carbonato de propileno (compuesto E) (dejando productos de uretano, ejemplo 1) y para la descarboxilación con ditioles (compuesto C) (dejando productos de tioéter, ejemplos 2 y 3).

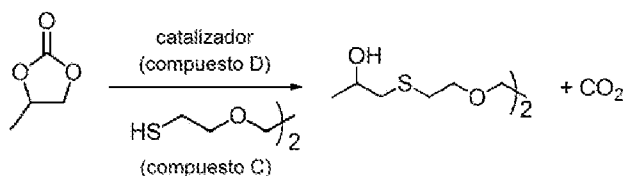
5 Ejemplo 1: Aminólisis de carbonato de propileno (compuesto E) con 2,2'-(etilendioxo)-bis-etilamina (compuesto B) impulsada por catalizadores seleccionados (compuesto D)



10 Se mezclaron carbonato de propileno (compuesto E, 1 eq) y una diamina (2,2'-(etilendioxo)-bis-etilamina, compuesto B, 0.5 eq) a 80 °C con un 5% en moles de catalizador (compuesto D) con agitación constante de 31 rad/s (300 rpm). Para seguir la cinética, se tomaron muestras cada 5 minutos. La reacción se detuvo añadiendo 1 gota de ácido acético antes de la dilución en 800 μ l de CDCl_3 (0.03% del estándar TMS) para análisis adicional de RMN de ^1H (véase la figura 1). La aminólisis del carbonato de propileno (compuesto E) condujo a la formación de hidroxiuretanos con 3 estructuras regioisoméricas como se muestra arriba. La evolución temporal de la conversión de carbonato de propileno (compuesto E) en hidroxiuretano se representó en la figura 2 para catalizadores seleccionados (compuestos D) y se encontró que era más del 80% en 5 a 120 minutos con DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno), DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) y DMAP (dimetilaminopiridina) siendo de aproximadamente el 40% en 120 minutos con MTBD (7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno).

15

Ejemplo 2: Descarboxilación por ditiol (compuesto C) de carbonato de propileno (compuesto E) con diferentes organocatalizadores



20 Se mezclaron carbonato de propileno (compuesto E, 1 eq.) y un ditiol (2,2'-(etilendioxo)dietanotiol, compuesto C, 0.5 eq.) a 80 °C con un 5% en moles de catalizador (compuesto D) con agitación constante de 31 rad/s (300 rpm). La cinética de la reacción se siguió recogiendo muestras cada 10 minutos. Las alícuotas se inactivaron añadiendo una gota de ácido acético antes de la dilución en 800 μ l de CDCl_3 (0.03% del estándar TMS) para análisis adicional de RMN de ^1H . La evolución temporal de la conversión de carbonato de propileno (compuesto E) en restos de tioéter se siguió mediante espectroscopia de RMN de ^1H (figura 3). Se encontró que la conversión de carbonato de propileno (compuesto E) era mayor que el 90% en 60 a 120 minutos con MTBD, TBD (triazabicyclodeceno), DBU y DBN, mientras que era de aproximadamente el 40% en 120 minutos con DMAP o DABCO (figura 4).

25

30 La figura 5 muestra cómo, mediante una elección apropiada del catalizador (compuesto D), tanto la aminólisis del carbonato de propileno (compuesto E) como la alquilación descarboxilativa de ditioles (compuesto C) pueden ajustarse para controlar aún más el crecimiento simultáneo de las cadenas de NIPU y la formación de espuma de la matriz.

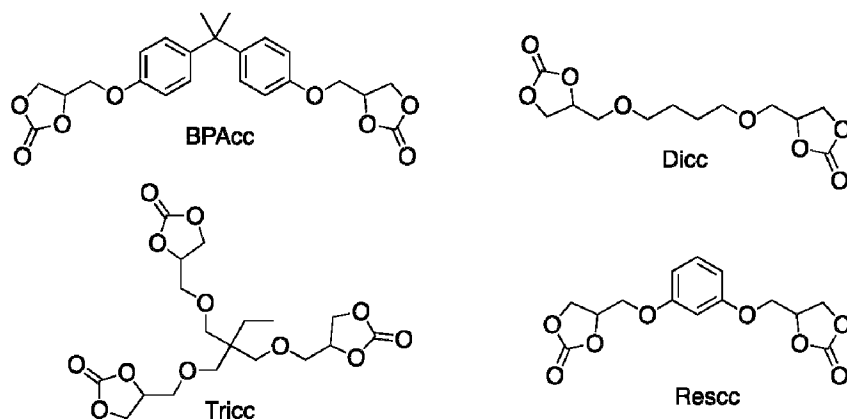
Ejemplo 3: Alquilación descarboxilativa impulsada por DBU (compuesto D) de ditiol (compuesto C) con carbonato de propileno (compuesto E) a diversas temperaturas

35 Se mezclaron carbonato de propileno (compuesto E, 1 eq.) y un ditiol (2,2'-(etilendioxo)dietanotiol, compuesto C, 0.5 eq.) a 60 °C, 80 °C o 100 °C con un 5% en moles de DBU (compuesto D) con agitación constante de 31 rad/s (300 rpm). La cinética de la reacción se siguió recogiendo muestras cada 10 minutos que se inactivaron añadiendo una gota de ácido acético antes de la dilución en 800 μ l de CDCl_3 (0.03% del estándar TMS) para análisis adicional de RMN de ^1H . La evolución temporal de la conversión de carbonato de propileno (compuesto E) en restos de tioéter se siguió mediante espectroscopia de RMN de ^1H y se encontró que era más del 90% en 20, 60 o más de 120 minutos, respectivamente, a 100 °C, 80 °C o 60 °C (figura 6). Por lo tanto, la velocidad de descarboxilación pudo controlarse mediante la temperatura.

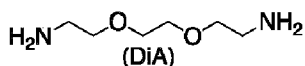
40

En los siguientes ejemplos se produjeron espumas usando los siguientes compuestos:

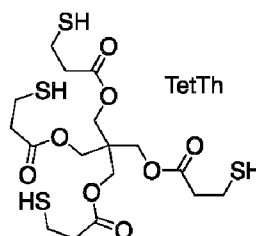
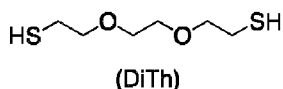
Compuestos A:



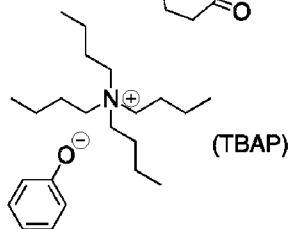
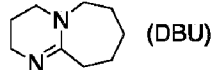
Compuestos B:



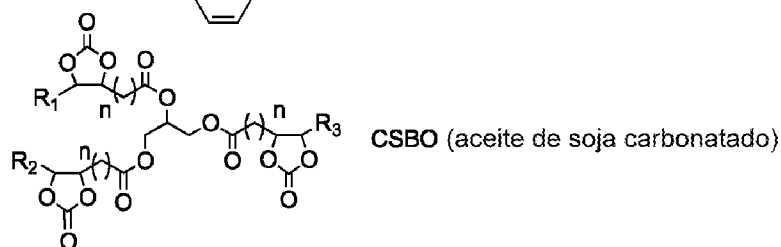
Compuestos C:



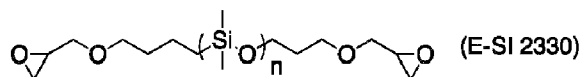
Compuestos D:



Compuestos F:



Compuestos H:



Ejemplo 4

- Primero se preparó una mezcla de compuestos A (BPAcc y Dicc) en diclorometano antes de eliminar el disolvente.
- 5 Luego, la mezcla se añadió a otro compuesto A (Tricc) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón y se calentó a 100 °C hasta que la mezcla estuvo completamente fundida (5-10 min). Luego se añadieron compuestos B (2,2'-(etilendioxi)-bis-etilamina, DiA), una mezcla de 2 compuestos C (2,2'-(etilendioxi)dietanotiol (DiTh) y tetratioglicolato de pentaeritritol (TetTh)) y compuesto D (DBU) a 80 °C y la mezcla se agitó mecánicamente hasta obtener una mezcla viscosa homogénea (1 a 2 minutos). Luego, la mezcla se colocó en un horno a 100 °C. Después
- 10 de 5 min, se mezclaron adicionalmente los ingredientes durante 2 min con el fin de obtener una mezcla perfectamente homogénea. El curado y la formación de espuma de la mezcla ocurrieron a 100 °C en 16 h. La caracterización por SEM se presenta en la figura 7.

ES 2 958 985 T3

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Dicc	0.5141 g	14.8
A	BPAcc	0.7596 g	21.8
A	Tricc	1.0172 g	29.2
B	DiA	0.93 ml	26.9
C	DiTh	0.057 ml	1.8
C	Teth	0.135 ml	2.5
D	DBU	0.105 ml	3

Densidad: alrededor de 315 kg/m³

Temperatura de transición vítrea (Tg) determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés): Tg (primer ciclo): -8 °C, Tg (segundo ciclo): 7.5 °C

- 5 Descomposición térmica al 5% en peso de descomposición (Td5%) determinada por análisis termogravimétrico (TGA): Td5%: 225 °C

Ejemplo 5

- 10 Se añadieron el compuesto A (Tricc, 1 eq), el compuesto B (DiA), el compuesto C (DiTh), el compuesto D (DBU) y el compuesto H (E-SI 2330) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón a temperatura ambiente y la mezcla se agitó manualmente hasta que se volvió homogénea (después de 1 a 2 minutos). Luego, se calentó el recipiente a 100 °C en un horno durante 16 h para dar una espuma flexible. Las imágenes de SEM se encuentran en la figura 8.

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Tricc	1 g	62.4
B	DiA	0.3798 ml	23.9
C	DiTh	0.1407 ml	9.8
D	DBU	0.052 ml	3.3
H	E-SI 2330	0.01 ml	0.6

Densidad: alrededor de 260 kg/m³

- 15 Tg (primer ciclo): -13.9 °C; Tg (segundo ciclo): 7.2 °C
Td5%: 220 °C

Ejemplo 6

- 20 Se añadió una mezcla de los compuestos A (Tricc), compuesto F (aceite de soja ciclocarbonatado; CSBOcc), compuesto B (DiA), compuesto C (DiTh) y compuesto D (DBU) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón a temperatura ambiente y la mezcla se agitó manualmente hasta que se volvió homogénea (después de 1 a 2 minutos). Luego, se calentó el recipiente a 100 °C en un horno durante 16 h para dar una espuma flexible.

ES 2 958 985 T3

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Tricc	1 g	59.5
F	CSBOcc	0.0581 g	3.5
B	DiA	0.3986 ml	23.9
C	DiTh	0.1476 ml	9.8
D	DBU	0.054 ml	3.3

Densidad: alrededor de 260 kg/m³

Caracterización por SEM: ver figura 9

Ejemplo 7

- 5 Se pesaron los compuestos A (Rescc y Tricc) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón y se calentaron a 100 °C hasta que la mezcla estuvo completamente fundida (5 a 10 minutos). Luego, se añadieron el compuesto B (DiA), el compuesto C (DiTh) y el compuesto D (DBU) a 80 °C y la mezcla se agitó mecánicamente hasta que se obtuvo una mezcla viscosa homogénea (1 a 2 minutos). Luego, la mezcla se colocó en un horno a 100 °C. Después de 5 min, se mezclaron adicionalmente los ingredientes durante 2 min para conseguir una mezcla perfectamente homogénea. El curado y la formación de espuma de la mezcla ocurrieron a 100 °C en 16 h.

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Tricc	1 g	52.7
A	Rescc	0.1786 g	9.4
B	DiA	0.3903 ml	20.8
C	DiTh	0.2336 ml	13.8
D	DBU	0.061 ml	3.3

Densidad: alrededor de 197 kg/m³

Ejemplo 8

- 15 Se pesaron el compuesto A (Tricc, 1 eq), el compuesto B (DiA), el compuesto C (DiTh), el compuesto D (DBU), el compuesto H (E-SI 2330) y una arcilla (Laponite S482) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón a temperatura ambiente y la mezcla se agitó manualmente hasta que se volvió homogénea (después de 1 a 2 minutos). Luego, se calentó la mezcla a 100 °C en un horno durante 16 h para dar una espuma.

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Tricc	1 g	61.2
B	DiA	0.3798 ml	23.5
C	DiTh	0.1407 ml	9.6
D	DBU	0.052 ml	3.2

ES 2 958 985 T3

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
H	E-SI 2330	0.01 ml	0.6
Arcilla	Laponite S482	0,0314 g	1.9

Densidad: alrededor de 289 kg/m³

Caracterización por SEM: ver figura 10

Ejemplo 9

- 5 Se pesaron el compuesto A (Tricc, 1 eq), el compuesto B (DiA), el compuesto C (DiTh), el compuesto D (TBAP) y el compuesto H (E-SI 2330) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón a temperatura ambiente y la mezcla se agitó manualmente hasta que se volvió homogénea (después de 1 a 2 minutos). Luego, se calentó la mezcla a 100 °C en un horno durante 16 h para dar una espuma. Las imágenes de SEM se encuentran en la figura 11.

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Tricc	1 g	60
B	DiA	0.3798 ml	23
C	DiTh	0.1407 ml	9.4
D	TBAP	0.116 g	7
H	E-SI 2330	0.01 ml	0.6

- 10 Densidad: alrededor de 260 kg/m³

Ejemplo 10

- 15 Se pesó el compuesto A (Rescc) en un recipiente de polipropileno con revestimiento de teflón y se calentó a 100 °C hasta que el compuesto estuvo completamente fundido (5 a 10 minutos). Luego, se añadieron el compuesto B (TriA), los compuestos C (DiTh, TetTh) y el compuesto D (DBU) y la mezcla se agitó mecánicamente hasta que se obtuvo una mezcla viscosa homogénea (1 a 2 minutos). Luego, la mezcla se colocó en un horno a 100 °C. Después de 5 min, se realizó un mezclado adicional de los ingredientes durante 2 min con el fin de obtener una mezcla perfectamente homogénea. El curado y la formación de espuma de la mezcla ocurrieron a 100 °C en 6 h. Las imágenes de SEM se encuentran en la figura 12.

Compuesto	Estructura	Contenido	% peso
A	Rescc	0.8 g	70.6
B	TriA	0.219 ml	18.9
C	DiTh	0.042 ml	4.2
C	TetTh	0.025 ml	2.8
D	DBU	0.039 ml	3.5

- 20 Densidad: alrededor de 78 kg/m³

Ejemplo 11

Se prepararon espumas autosoplantes a partir de los siguientes monómeros: Tricc como compuesto A, DiA como compuesto B y DiTh como compuesto C. Se ensayaron diversas relaciones molares A/B/C de comonómero, como se enumeran en la tabla siguiente. En algunos casos, se añadieron aditivos: arcilla Laponite S482 (1.5% en peso) o un polidimetilsiloxano (PDMS, 0.01 eq en comparación con Tricc), es decir, E-Si2330 listado como compuesto H. Después de la homogeneización de la mezcla en condiciones libres de disolvente con el catalizador DBU (5% en moles en comparación con el compuesto A) a temperatura ambiente durante 2 min, la formulación se vertió en un molde de silicona y se curó previamente a 25 °C durante 16 h. Al curar la formulación durante 2 h a 100 °C seguido de un aumento de temperatura a 120 °C en 30 min y un tratamiento posterior al curado de 1 h adicional a 120 °C, se recogió una espuma libre de pegajosidad. La densidad del sólido se estimó en 0.98 g/cm³ +/- 0.02 g/cm³ en muestras no espumadas. Se midieron las densidades de las espumas obtenidas y se enumeraron en la siguiente tabla. El tamaño de los poros y las densidades se evaluaron mediante caracterización por SEM. La relación A_n/A_c representa las relaciones de celdas abiertas y cerradas, siendo A_n el área de los agujeros de las caras de las celdas y A_c el área de las caras de las celdas medidas a partir de imágenes SEM. Para evaluar la densidad de celdas, el número de celdas se midió usando la siguiente fórmula: (nM/A)³/2ps/pp con n = número de celdas en la imagen SEM (valor promedio en 6 imágenes SEM), M la ampliación, A la superficie de la imagen (mm²) y ps y pp las densidades de las muestras sólida y espumada.

Entrada	Formulación A/B/C	Aditivos	Densidad de la espuma g/cm ³	Tamaño de poro (mm)	Ah/Ac	Densidad de celdas (celdas/cm ³)
1	1/1.125/0.375	Ninguno	0.166 +/-0.007	0.98 +/-0.35	17.2	1620 +/-110
2	1/1.125/0.375	Arcilla	0.207 +/-0.011	0.62 +/-0.23	23.7	4570 +/-50
3	1/1.1325/0.3775	PDMS	0.196 +/-0.005	0.87 +/-0.23	9.7	2280 +/-310
4	1/1.1325/0.3775	Arcilla + PDMS	0.180 +/-0.005	0.60 +/-0.21	11.5	5070 +/-240

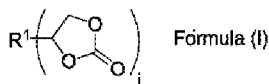
Las propiedades termomecánicas de las espumas obtenidas se enumeran en la siguiente tabla. La degradación térmica de las espumas se evaluó por TGA y DSC. Las propiedades mecánicas se probaron mediante análisis mecánico dinámico (DMA). La tensión se midió al 50% de la deformación. El tiempo de recuperación se midió para un 99% de recuperación de la forma. Después de la tercera compresión, todas las muestras recuperaron más del 99% de su forma inicial en menos de 30 s, calificando estos materiales como flexibles.

Entrada	Formulación A/B/C	T _{d5%} (°C)	T _g (°C)	Tensión ^c (kPa)	Tiempo de recuperación ^d (s)
1	1/1.125/0.375	248	3.6	8.2 +/-0.2	30 +/- 2
2	1/1.125/0.375	246	7.9	11.4 +/-0.7	17 +/- 0.5
3	1/1.1325/0.3775	247	3	11.2 +/-0.9	10 +/- 0.2
4	1/1.1325/0.3775	244	2.4	8.7 +/-0.5	8.4+/- 0.1

REIVINDICACIONES

1. Una formulación curable libre de isocianatos para preparar una espuma autosoplante de poliuretano que comprende al menos un carbonato cíclico multifuncional que tiene al menos dos grupos carbonato cíclicos al final de la cadena (compuesto A), al menos una amina multifuncional (compuesto B), en al menos un tiol multifuncional (compuesto C) y al menos un catalizador (compuesto D).

2. Formulación según la reivindicación 1, en donde el compuesto A corresponde a la fórmula I



en donde

i es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 10, más particularmente 2 o 3,

R1 es un enlace de carbono entre los anillos de carbonato cíclico o es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un heteroátomo, una cetona, un cicloalquilo, un heterociclo, un arilo o un heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 3 a 60 átomos de carbono.

3. Formulación según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto B corresponde a la fórmula II



en donde

j es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 6,

R2 es un arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar sustituidos por un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono, y

en donde cada R' puede ser independientemente hidrógeno, un alquilo o un cicloalquilo.

4. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto C corresponde a la fórmula III



en donde

k es un número entero mayor o igual que 2, en particular, de 2 a 6,

R3 es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un heteroátomo, una cetona, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar no sustituido o sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono, o R3 es un grupo polimérico lineal o ramificado.

5. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto D se selecciona del grupo que consiste en un catalizador de amina, una sal iónica o líquido iónico compuesto por una combinación de un catión y un anión, un catalizador organometálico y un catalizador a base de fosfina y es preferiblemente 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno o fenolato de tetrabutilamonio.

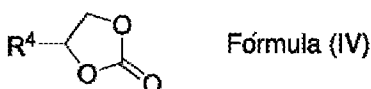
6. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto A está presente en una cantidad del 18 al 80%, en peso, en particular, del 40 al 70%, en peso, más en particular, del 40 al 60%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación.

7. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto B está presente en una cantidad del 10 al 80%, en peso, en particular, del 10 al 70%, en peso, más en particular, del 10 al 50%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación.

8. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto C está presente en una cantidad del 1 al 60%, en peso, en particular, del 2 al 40%, en peso, más en particular, del 5 al 20%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación.

5 9. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto D está presente en una cantidad del 0.1 al 15%, en peso, en particular, del 0.5 al 7%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación.

10 10. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un carbonato cíclico monofuncional (compuesto E), preferiblemente en una cantidad del 1 al 50%, en peso, en particular, del 5 al 10%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación, correspondiendo dicho carbonato cíclico monofuncional preferiblemente a la fórmula IV:



en donde

15 R4 es hidrógeno o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar sustituida o no sustituida, p. ej. con un grupo funcional tal como un alcohol, una amina secundaria o terciaria, un ácido carboxílico, un alqueno, un éster, etc. y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados por un heteroátomo, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 1 átomo de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono.

20 11. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un carbonato cíclico multifuncional que tiene al menos dos grupos carbonato cíclicos dentro de la cadena (compuesto F), preferiblemente en una cantidad del 1 al 50%, en peso, en particular, del 2 al 20%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación.

25 12. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un tiol monofuncional (compuesto G), preferiblemente en una cantidad del 1 al 50%, en peso, en particular, del 2 al 10%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación, correspondiendo dicho tiol monofuncional preferiblemente a la fórmula VIII



en donde:

30 R17 es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido o un grupo polimérico lineal o ramificado o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que pueden estar sustituidos o no sustituidos, por ejemplo, con un grupo funcional tal como alcohol, amina primaria, secundaria o terciaria, ácido carboxílico, éster, etc., y en donde uno o varios grupos hidrocarbonados de dicha cadena hidrocarbonada pueden estar reemplazados con un heteroátomo, una cetona, un cicloalquilo o un heterociclo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido, teniendo dicha cadena hidrocarbonada al menos 2 átomos de carbono, en particular, de 2 a 60 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 20 átomos de carbono, incluso más particularmente de 2 a 15 átomos de carbono.

13. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un poliepóxido (compuesto H), preferiblemente en una cantidad del 0.1 al 50%, en peso, en particular, del 0.5 al 20%, en peso, expresándose el porcentaje con respecto al peso total de la formulación.

40 14. Proceso para preparar una espuma autosoplante de poliuretano que comprende los pasos de proporcionar una formulación como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y curar dicha formulación preferiblemente a una temperatura entre 25 °C y 200 °C, más preferiblemente entre 40 °C y 150 °C, y lo más preferiblemente entre 60 °C y 120 °C para promover la formación de CO₂ y formar una espuma de poliuretano sin isocianato.

15. Proceso para preparar una espuma de poliuretano que comprende los pasos de

- 45 (i) mezclar los compuestos A y B, y opcionalmente uno cualquiera, algunos o todos los compuestos E, F, G y H, en presencia del compuesto D para formar una mezcla viscosa,
- (ii) curar parcialmente dicha mezcla para formar un prepolímero viscoso de poliuretano sin isocianato,
- (iii) añadir el compuesto C y, opcionalmente, uno cualquiera, algunos o todos los compuestos E, F, G y H a dicho prepolímero,

(iv) curar dicha mezcla obtenida en el paso (iii) para formar una espuma de poliuretano sin isocianato, en donde los compuestos A, B, C, D, E, F, G y H son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

16. Proceso para preparar una espuma de poliuretano que comprende los pasos de

5 (i) mezclar los compuestos A y B, y opcionalmente uno cualquiera, algunos o todos los compuestos E, F, G y H, en presencia del compuesto C para formar una mezcla viscosa,

(ii) curar parcialmente dicha mezcla para formar un prepolímero viscoso de poliuretano sin isocianato cargado con el compuesto C sin reaccionar,

(iii) añadir el compuesto D a dicho prepolímero,

10 (iv) curar dicha mezcla obtenida en el paso (iii) para promover la formación de CO₂ y formar una espuma de poliuretano sin isocianato,

en donde los compuestos A, B, C, D, E, F, G y H son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

17. Espuma de poliuretano obtenible según el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16.

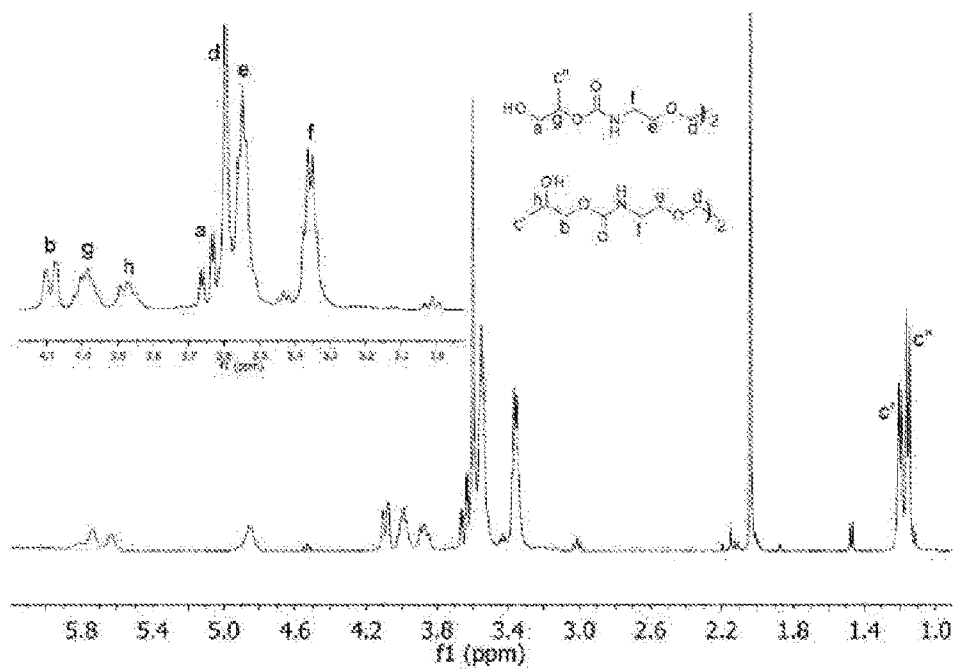


Figura 1

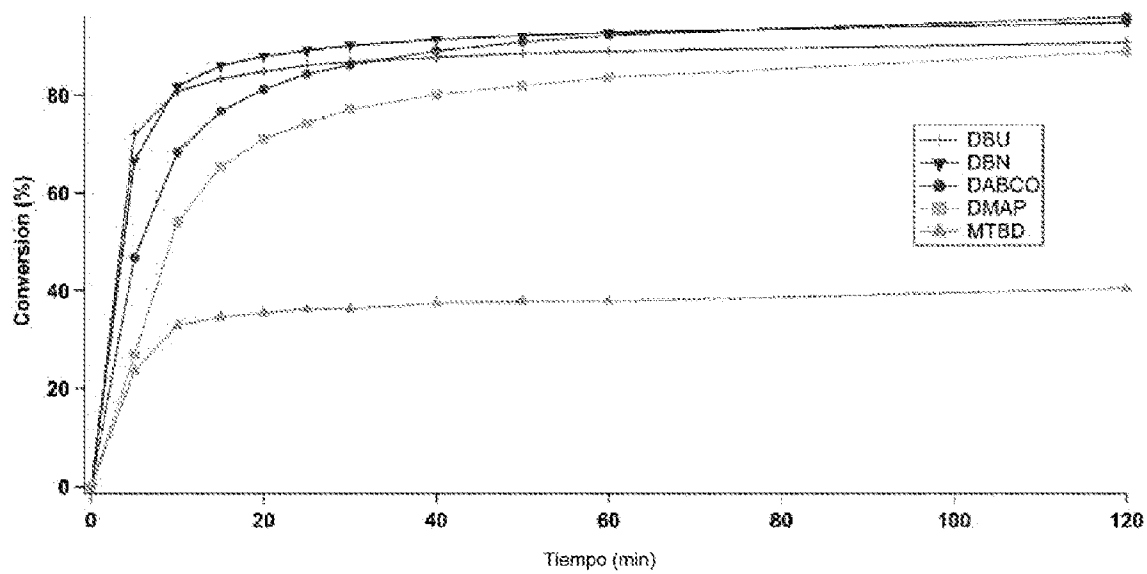


Figura 2

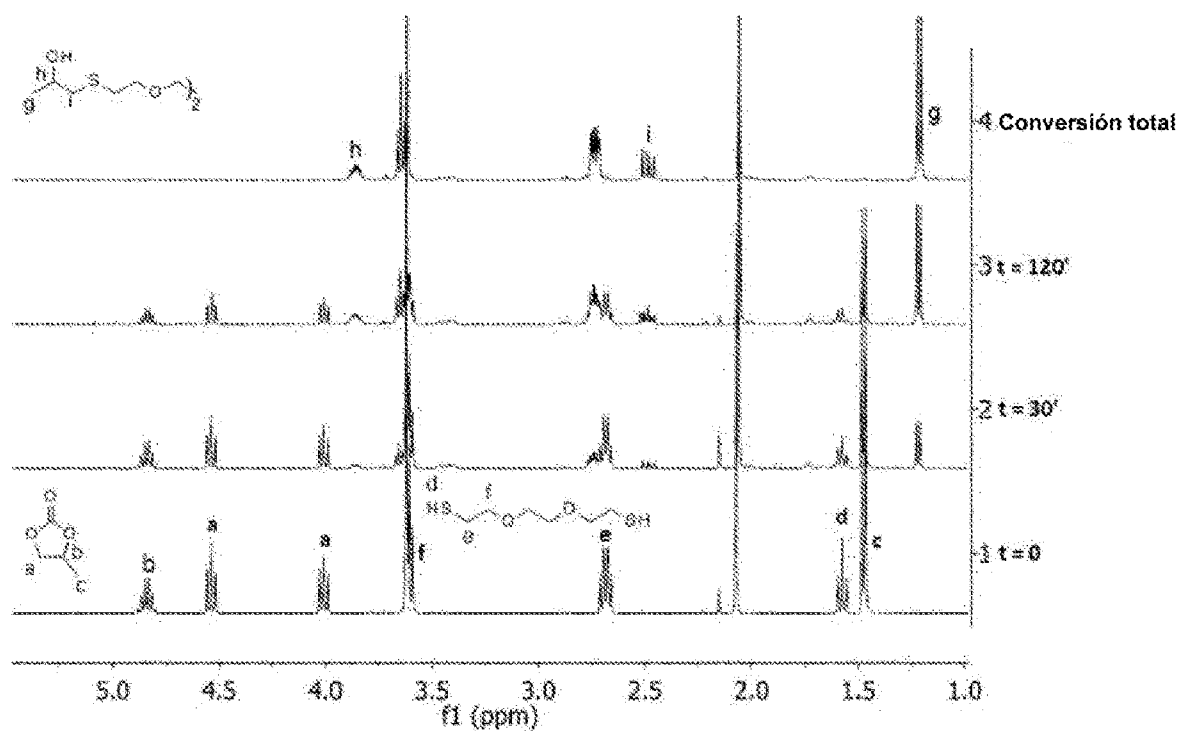


Figura 3

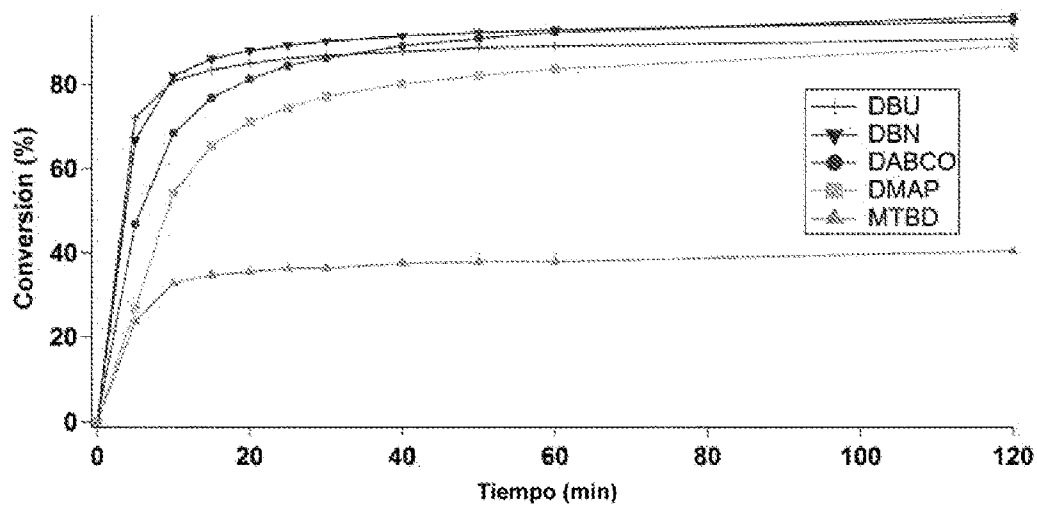
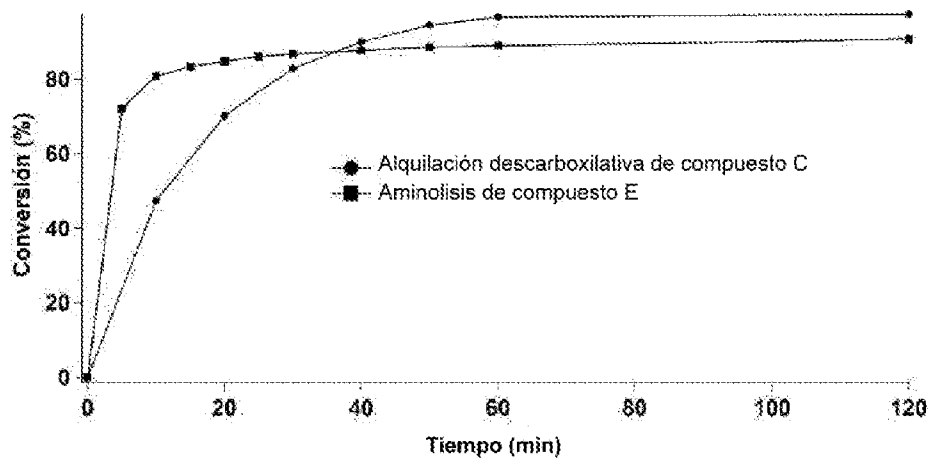


Figura 4

A : Catalizador DBU (compuesto D)



B : Catalizador DMAP (compuesto D)

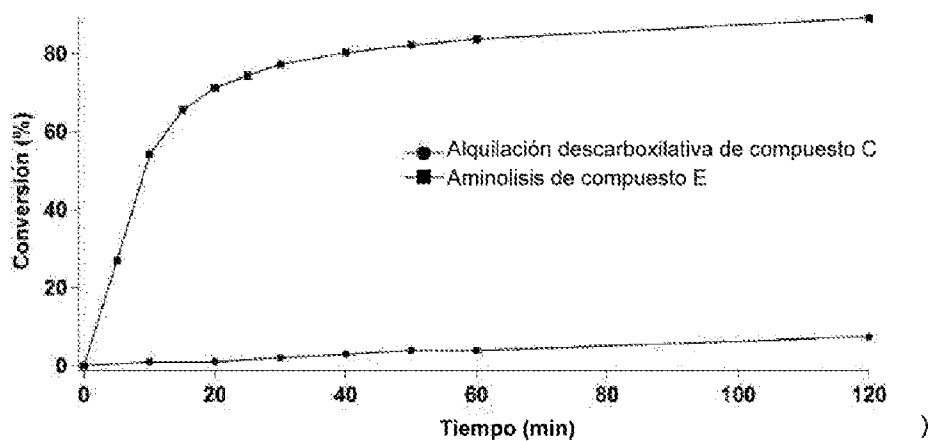


Figura 5

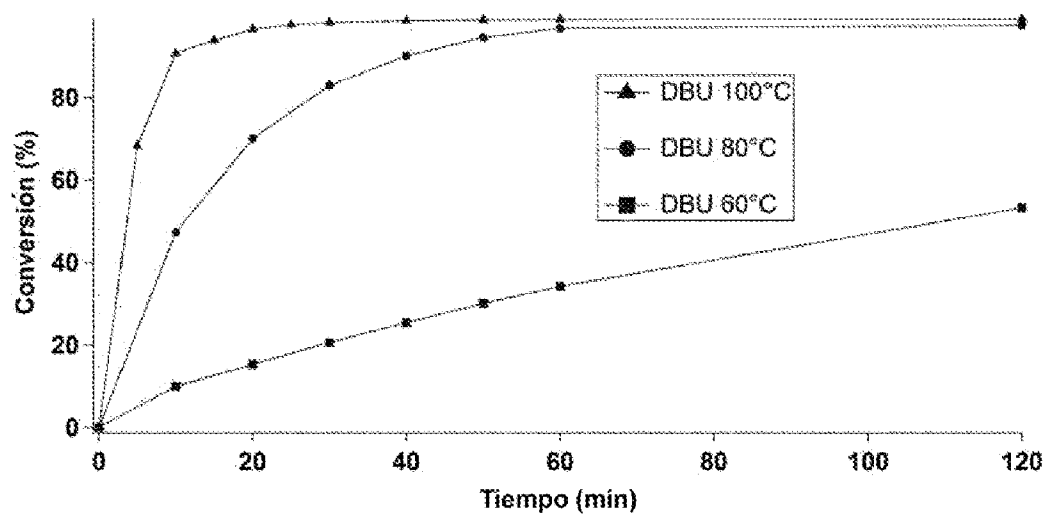


Figura 6

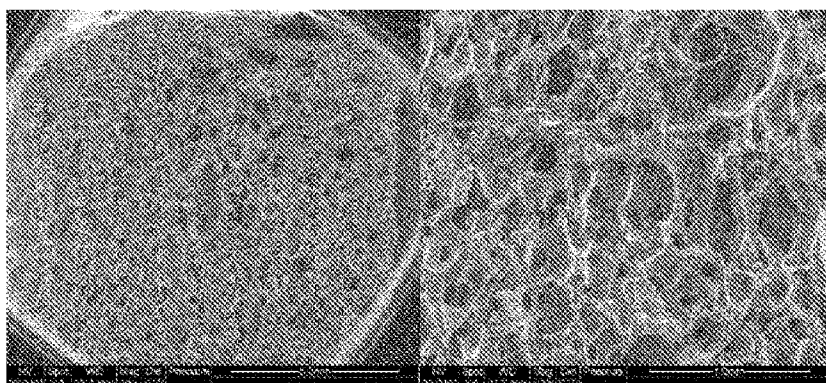


Figura 7

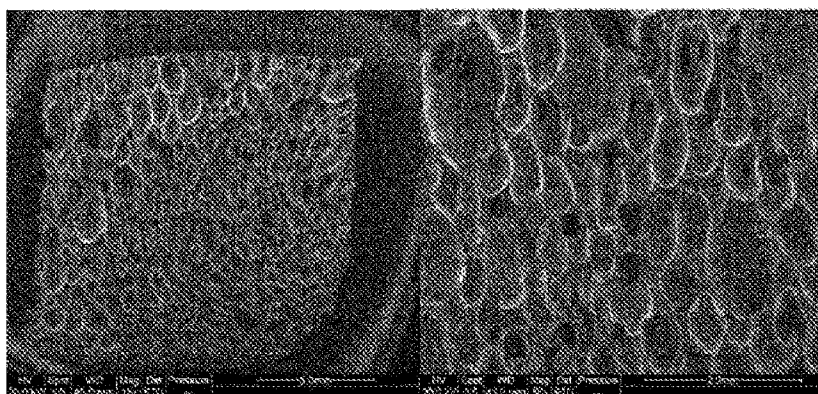


Figura 8

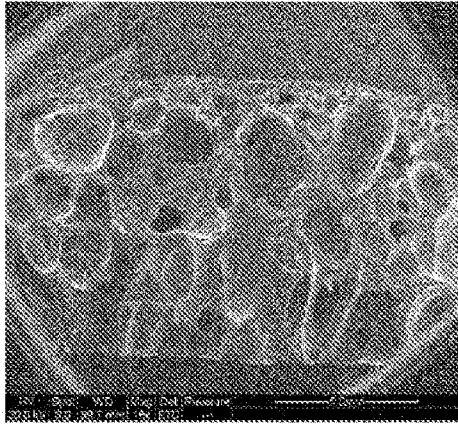


Figura 9

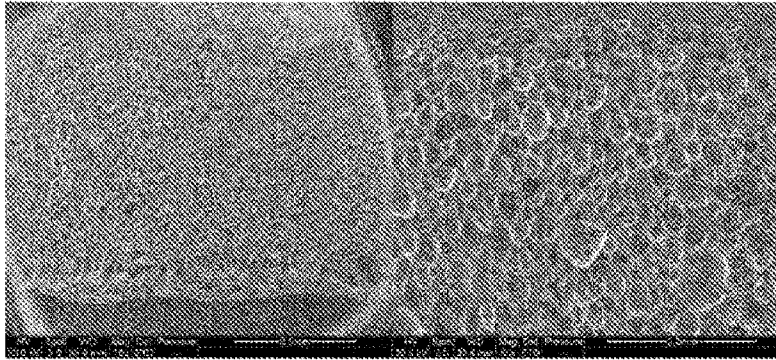


Figura 10

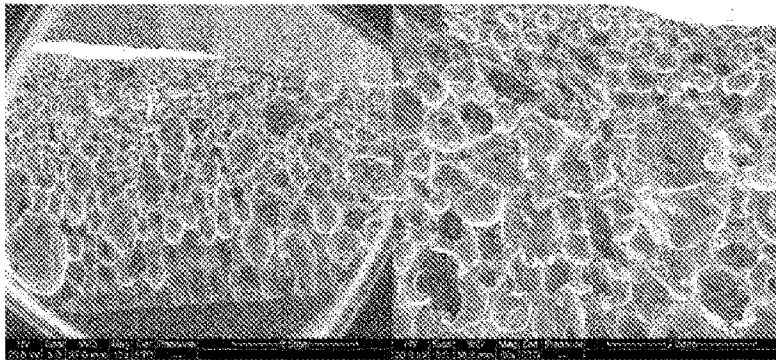


Figura 11

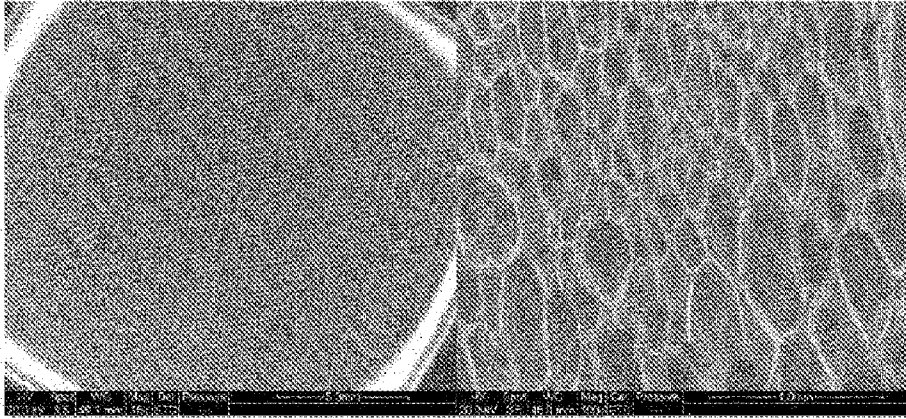


Figura 12