



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 033**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05021980 .7**
86 Fecha de presentación : **08.10.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1650240**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Espumas de poliuretano elásticas flexibles de baja densidad aparente y dureza de compresión.**

30 Prioridad: **19.10.2004 DE 10 2004 051 048**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Meyer-Ahrens, Sven;**
Steinborn, Klaus y
Naujoks, Manfred

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 292 033 T3

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

ES 2 292 033 T3

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano elásticas flexibles de baja densidad aparente y dureza de compresión.

5 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano elásticas flexibles con densidades aparentes inferiores a 15 kg/m³ y durezas de compresión inferiores a 1,5 kPa, así como a un procedimiento para su preparación.

10 Se han preparado anteriormente espumas de poliuretano elásticas flexibles con densidades de 15 kg/m³ e inferiores y una dureza de compresión menor de 1,5 kPa con la ayuda de agua y combinaciones de agente de expansión que contienen CFC. Después de la prohibición de los CFC, las densidades aparentes bajas eran accesibles sólo mediante el uso de agente de expansión como diclorometano o acetona o espumación a presión reducida. Todos estos procedimientos están ligados actualmente a considerables desventajas. El diclorometano está sujeto en muchos países a rigurosas restricciones respecto a la concentración máxima en el lugar de trabajo o a los valores de emisión de las instalaciones de producción industrial; en el uso de acetona, las instalaciones de producción han de diseñarse protegidas ante explosiones y la aplicación de presión reducida requiere una costosa encapsulación de las instalaciones de producción y permite sólo en una medida limitada la producción continua.

15 El uso exclusivo de agua como agente de expansión y el correspondiente aumento de la cantidad de agua conduce a espumas con propiedades mecánicas muy malas. Además, pueden aparecer coloraciones por la alta exotermia de la reacción de propulsión o incluso combustión espontánea de la espuma. Según el poliol usado, se elevan también la dureza y fragilidad de la espuma preparada por la adición de grandes cantidades de agua.

20 El documento US 4.970.243 A propone utilizar como agente de expansión para la preparación de espumas flexibles con densidades aparentes inferiores a 21 kg/m³ agua en cantidades de 5 a 15 partes por 100 partes de poliol, y trabajar a índices de NCO muy bajos (relación de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianato en la mezcla de reacción multiplicado por 100) inferiores a 80, preferiblemente 40 a 65.

25 Los documentos EP 0719627 B1 y EP 0767728 B2 enseñan el uso de dióxido de carbono disuelto a presión como agente de expansión para la preparación de espumas convencionales. El documento EP 0767728 B2 indica que mediante la coutilización de agua como agente de expansión adicional, pueden obtenerse así espumas con densidades aparentes de 15 kg/m³ e inferiores. Con componentes poliol convencionales, se consiguen densidades aparentes de 14 kg/m³ utilizando 6 partes de CO₂ y 4,6 partes de agua por 100 partes de poliol. Las espumas resultantes no poseen sin embargo las durezas de compresión deseadas claramente inferiores a 1,5 kPa.

30 Los documentos US 4.143.004 A y FR 2.172.860 A dan a conocer mezclas especiales de polioles para la preparación de espumas flexibles de poliuretano con dureza especialmente baja, denominadas espumas Hypersoft. Estas mezclas de polioles contienen dos polioléteres inmiscibles entre sí y presentan un contenido total de unidades de óxido de etileno de 50 a 70% en peso. El documento FR 2.172.860 A enseña que las mezclas de polioles deben presentar un contenido de grupos hidroxilo primarios de 35 a 55%. El documento US 4.143.004 A requiere un contenido de grupos hidroxilo primarios de 55 a 80%. Las espumas preparadas presentan densidades aparentes en el intervalo de 20 a 30 kg/m³.

35 Era el objetivo de la presente invención proporcionar espumas con densidades aparentes inferiores a 15 kg/m³, preferiblemente inferiores a 13 kg/m³ (según la norma EN-ISO 845) y durezas de compresión inferiores a 1,5 kPa, preferiblemente inferiores a 1,0 kPa (según la norma EN-USO 3386-1) y otras buenas propiedades mecánicas.

40 Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse dichas espumas si se hacen reaccionar poliisocianatos con mezclas especiales de polioles en combinación con una alta cantidad de agua y dióxido de carbono disuelto a presión reducida como agente propelente.

45 Son objeto de la invención espumas flexibles con una densidad aparente inferior a 15 kg/m³, preferiblemente inferior a 13 kg/m³, y una dureza de compresión inferior a 1,5 kPa, preferiblemente inferior a 1,0 kPa, obtenibles mediante la reacción de:

55 a) poliisocianato aromático con

b) una mezcla de polioles que contiene:

60 b1) 60 a 90 partes en peso de al menos un polioléter con una funcionalidad nominal de 2 a 6, preferiblemente 3, un contenido de oxietileno de >60% en peso, preferiblemente >70% en peso, predominantemente grupos OH primarios, preferiblemente 75 a 85% de grupos OH primarios, y un índice de hidroxilo (IOH) de 10 a 112, preferiblemente 40 a 50; y

65 b2) 10 a 40 partes en peso de al menos un polioléter con una funcionalidad nominal de 2 a 6, preferiblemente 3, un contenido de oxietileno de 0 a 30% en peso, preferiblemente 10 a 20% en peso, predominantemente grupos OH secundarios, preferiblemente 30 a 45% de grupos OH primarios, y un índice de OH de 8 a 112;

ES 2 292 033 T3

- c) agua, preferiblemente en cantidades de al menos 6 partes en peso por 100 partes de b);
- d) dióxido de carbono disuelto a presión en una cantidad de al menos 6 partes en peso por 100 partes de parte b);
- e) eventualmente reticulantes;
- f) usando estabilizadores de espuma basados en silicona, activadores, catalizadores metálicos y otros coadyuvantes habituales en la preparación de espumas de PU;
- a un índice de NCO de 80 a 100, preferiblemente 85 a 95.

Las espumas flexibles según la invención se preparan haciendo reaccionar poliisocianatos aromáticos. Preferiblemente, se utiliza para ello toluilendiisocianato (TDI), con especial preferencia en forma de una mezcla isomérica que contiene 80% en peso de 2,4-TDI ("TDI 80"). En otra forma de realización preferida, se usa como poliisocianato difenilmetanodiisocianato (MDI) en forma de MDI monomérico, mezclas de MDI y sus homólogos superiores (MDI polimérico) o mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferida, el componente b2) contiene un poliéter con un IOH de 28 a 35; en otra forma de realización preferida el IOH asciende a 42 a 56. En otra forma de realización de la invención, el componente b2) contiene un poliálcool polimérico, un poliálcool PHD o un poliálcool PIPA. Los poliálcoles poliméricos son poliálcoles que contienen proporciones de polímeros sólidos producidos mediante polimerización radical de monómeros adecuados como estireno o acrilonitrilo en un poliálcool básico. Los poliálcoles PHD se preparan mediante reacción de poliadiación de diisocianatos con diaminas, por ejemplo, TDI e hidrazina, en un poliálcool básico; los poliálcoles PIPA mediante reacción de poliadiación de diisocianatos con aminoalcoholes. Los poliálcoles PIPA se describen detalladamente en los documentos GB 2.072.204 A, DE 3103757 A1 y US 4.374.209 A.

Opcionalmente, pueden utilizarse e) reticulantes. Los reticulantes son compuestos con un peso molecular de 32 a 400 y al menos dos grupos reactivos frente a isocianato. En una forma de realización preferida de la invención, se usa como reticulante sorbita en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso, preferiblemente 1 a 2 partes en peso, referido a 100 partes en peso de b).

La preparación de las espumas según la invención se realiza de modo conocido en principio por el experto en procedimientos discontinuos o continuos, por ejemplo, los procedimientos Draka-Petzetakis, Maxfoam, Hennecke-Planiblock o Vertifoam. Se describen los detalles en G. Oertel (Ed.): "Kunststoff Handbuch", vol. 7 "Polyurethane", 3ª ed., Hanser Verlag, Múnich 1993, pág. 193-220.

Ejemplos

Se prepararon espumas flexibles según las formulaciones dadas en la Tabla 1 con las siguientes materias primas. Todas las espumas se prepararon en un Hennecke UBT 78 en un procedimiento continuo. La descarga de poliálcool total ascendió aproximadamente a 28 kg/min, la velocidad de rotación a 3.500-4.500 rpm. La temperatura del poliálcool se encontraba a 25°C, la temperatura del isocianato ascendía a 21°C. La dosificación del poliálcool se realizó aproximadamente a 3.000 kPa, la del isocianato aproximadamente a 8.500 kPa (presión de tobera). Se tomaron muestras de ensayo de los bloques de espuma después de 24 horas de almacenamiento para la determinación de los valores mecánicos. La dosificación del dióxido de carbono se realizó mediante una instalación Novaflex de la compañía Hennecke.

Poliálcool A:	poliéter de EO/PO iniciado por glicerina con aprox. 72% de EO, predominantemente grupos OH primarios y un índice de OH de 37
Poliálcool B:	poliéter de EO/PO iniciado por glicerina con aprox. 8% de EO, predominantemente grupos OH secundarios y un índice de OH de 48
Desmodur® T80:	TDI 80, Bayer AG
Estabilizador BF 2370:	polisiloxano modificado con poliéter (Tegostab® BF 2370, Degussa-Goldschmidt AG),
Catalizador 33LV:	solución de trietilendiamina en propilenglicol (Dabco® 33LV, Air Products),
Catalizador de Al:	solución de bisdimetilaminoetiléter en propilenglicol (Niax® A1, GE (anteriormente Witco/OSI)),
Catalizador T-9:	diocato de estaño (Dabco® T-9, Air Products).

ES 2 292 033 T3

Ejemplo	1	2*	3*
Poliol A [partes en peso]	75	-	-
Poliol B [partes en peso]	25	100	100
Dióxido de carbono (CO ₂) [partes en peso]	6		6
Agua [partes en peso]	6,00	6,00	4,6
Estabilizador BF 2370 [partes en peso]	1,50	1,80	1,50
Catalizador 33 LV [partes en peso]	0,10	0,10	-
Catalizador A1 [partes en peso]	0,03	0,05	0,05
Catalizador T-9 [partes en peso]	0,05	0,25	0,17
Desmodur® T 80 [partes en peso]	57,9	58,9	56,6
Índice	90	90	110
Densidad aparente [kg/m ³] (norma EN-USO 845)	11,3	13,5	13,6
Resistencia a la tracción [kPa] (norma EN-ISO 1798)	92	n.d.	60
Alargamiento de rotura [%] (norma EN-ISO 1798)	432	n.d.	157
Dureza de compresión al 40% (norma EN-ISO 3386-1) [kPa]	0,44	n.d.	1,97
DVR (al 90% (norma EN-ISO 1856) [%]	15,8	n.d.	5,4
Estructura de espuma	fina, irregular	estructura de esponja	fina, irregular
* ejemplo comparativo			

El ejemplo 1 conduce a una espuma según la invención que presenta la dureza de compresión baja deseada a baja densidad aparente. La estructura de poros era correcta.

El ejemplo 2 describe la composición y el resultado de ensayo para la preparación de una espuma no según la invención de baja densidad aparente. El CO₂ no se mantuvo en la mezcla de espuma y condujo a una estructura de tipo esponja con grandes cavidades. No fue posible la determinación de las propiedades mecánicas, ya que no pudieron obtenerse muestras de ensayo homogéneos. A pesar de la cantidad de agua altamente elevada, la densidad aparente fue mayor que en la espuma según la invención.

El ejemplo 3 describe una espuma no según la invención que se preparó ciertamente con altas cantidades de CO₂, pero no alcanzó la baja densidad aparente y dureza de compresión de la espuma según la invención.

ES 2 292 033 T3

REIVINDICACIONES

1. Espuma flexible con una densidad aparente inferior a 15 kg/m³ y una dureza de compresión inferior a 1,5 kPa, obtenible mediante reacción de:

- a) poliisocianato aromático con
- b) una mezcla de polioles que contiene:
 - b1) 60 a 90 partes en peso de al menos un polioléter con una funcionalidad nominal de 2 a 6, un contenido de oxietileno de >60% en peso, predominantemente grupos OH primarios y un índice de hidroxilo de 10 a 112; y
 - b2) 10 a 40 partes en peso de al menos un polioléter con una funcionalidad nominal de 2 a 6, un contenido de oxietileno de 0 a 30% en peso, predominantemente grupos OH secundarios y un índice de OH de 8 a 112;
- c) agua;
- d) dióxido de carbono disuelto a presión en una cantidad de al menos 6 partes en peso por 100 partes en peso de b);
- e) eventualmente reticulantes;
- f) usando estabilizadores de espuma basados en silicona, activadores, catalizadores metálicos y otros coadyuvantes habituales en la preparación de espumas de PU; a un índice de NCO de 80 a 100.

2. Espuma flexible según la reivindicación 1, en la que se utilizan como poliisocianato aromático difenilmetano-diisocianato, MDI polimérico o mezclas de los mismos.

3. Espuma flexible según la reivindicación 1, en la que el componente b2) contiene un poliol polimérico.

4. Espuma flexible según la reivindicación 1, en la que el componente b2) contiene un poliol PHD.

5. Espuma flexible según la reivindicación 1, en la que el componente b2) contiene un poliol PIPA.

6. Espuma flexible según la reivindicación 1, en la que se utiliza como reticulante e) sorbita.

7. Procedimiento para la preparación de espumas flexibles en el que se hacen reaccionar

- a) poliisocianato aromático con
- b) una mezcla de polioles que contiene:
 - b1) 60 a 90 partes en peso de al menos un polioléter con una funcionalidad nominal de 2 a 6, un contenido de oxietileno de >60% en peso, predominantemente grupos OH primarios y un índice de hidroxilo de 10 a 112; y
 - b2) 10 a 40 partes en peso de al menos un polioléter con una funcionalidad nominal de 2 a 6, un contenido de oxietileno de 0 a 30% en peso, predominantemente grupos OH secundarios y un índice de OH de 8 a 112;
- c) agua en una cantidad de al menos 6 partes en peso por 100 partes en peso de b);
- d) dióxido de carbono disuelto a presión en una cantidad de al menos 6 partes en peso por 100 partes en peso de parte b);
- e) eventualmente reticulantes;
- f) usando estabilizadores de espuma basados en silicona, activadores, catalizadores metálicos y otros coadyuvantes habituales en la preparación de espumas de PU; a un índice de NCO de 80 a 100.