

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 598**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2017** **PCT/EP2017/060325**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017** **WO17194341**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2017** **E 17720143 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2021** **EP 3455271**

54 Título: **Espumas viscoelásticas de poliuretano de alta densidad**

30 Prioridad:

12.05.2016 EP 16169393

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2021

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HADICK, UDO;
LUTTER, HEINZ-DIETER;
HILLER, STEFANIE y
GREVER, MAIKE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 870 598 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 viscoelásticas de poliuretano de alta densidad

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas con una densidad de 100 g/dm³ a 300 g/dm³, en el que se mezcla (a) poliisocianato con (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato, (c) opcionalmente extensores de cadena y/o reticulantes, (d) catalizador, (e) propelentes conteniendo agua, así como opcionalmente (f) aditivos con un índice de isocianato de 50 a 95 para formar una mezcla de reacción, se coloca la mezcla de reacción sobre un soporte y se convierte en espuma flexible de poliuretano, donde el poliisocianato (a) tiene un contenido en isocianato del 20 al 31,5% y se puede obtener mezclando 4,4'-MDI (MDI como abreviatura de diisocianato de difenilmetano) y oligómeros del óxido de propileno con de 2 a 8 unidades de óxido de propileno, opcionalmente carbodiimida del 4,4'-MDI y opcionalmente homólogos de mayor número de núcleos del MDI y donde los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b) contienen (b1) del 15 al 40% en peso de al menos de un poli(óxido de alquileño) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora 3-funcional y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileño, del 0 al 10% en peso, y un contenido en grupos OH primarios del 50 al 100%, (b2) del 30 al 70% en peso de al menos un poli(óxido de alquileño) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora bifuncional y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileño, del 0 al 10% en peso y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100%, (b3) del 10 al 30% en peso de al menos un poli(óxido de alquileño) con un índice de hidroxilo de 400 a 800 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora con de 2 a 4 funciones y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileño, del 80 al 100% en peso y (b4) del 0 al 30% en peso de otro óxido de polialquileño. La presente invención se refiere además a una espuma de poliuretano obtenible por dicho procedimiento y al empleo de dicha espuma de poliuretano en la producción de colchones o tapizados para muebles o como aislamiento, por ejemplo, en la proximidad de motores, como los motores de combustión.

Las espumas flexibles de poliuretano viscoelásticas se han vuelto cada vez más importantes en los últimos años. Se utilizan particularmente para producir tapizados, almohadas, colchones o para la amortiguación de vibraciones, por ejemplo, en el acolchado del dorso de alfombras o en el espumado de cavidades. Las espumas viscoelásticas se caracterizan tras la compresión por una lenta recuperación a su forma original.

En la actualidad, se describen dos grupos diferentes de espumas viscoelásticas que se diferencian en su estructura celular y en el mecanismo de viscoelasticidad.

Las denominadas espumas neumáticamente (físicamente) viscoelásticas (pVE) son espumas flexibles de PU de celda cerrada con membrana de celda perforada, en las que la permeabilidad al aire es muy baja. Cuando se comprime dicha espuma, el aire se presiona fuera de las celdas. Si se anula la compresión, la espuma sólo puede volver a relajarse a su forma original tan rápido como lo permita la permeabilidad al aire. Por tanto, el tiempo de recuperación depende, entre otros, del grado de perforación o del contenido en células abiertas de la espuma flexible de PU. Cuanto más de celda cerrada sea la espuma flexible de PU, más lenta será la recuperación.

Las espumas flexibles de poliuretano viscoelásticas se han vuelto cada vez más importantes en los últimos años. Se usan particularmente para producir tapizados, almohadas, colchones o para amortiguar vibraciones, por ejemplo, en el espumado del dorso de alfombras o en el espumado de cavidades. Las espumas viscoelásticas se caracterizan después de la compresión por una lenta recuperación a su forma original.

Actualmente, se describen dos grupos diferentes de espumas viscoelásticas que se distinguen en su estructura celular y en el mecanismo de viscoelasticidad.

Las denominadas espumas neumáticamente (físicamente) viscoelásticas (pVE) son espumas flexibles de PU de celda cerrada con membrana de celda perforada, en las que la permeabilidad al aire es muy baja. Si se comprime dicha espuma, el aire se presiona fuera de las celdas. Si se anula la compresión, la espuma sólo puede volver a relajarse a su forma original tan rápido como lo permita la permeabilidad al aire. Por tanto, el tiempo de recuperación depende, entre otros, del grado de perforación o del contenido en células abiertas de la espuma flexible de PU. Cuanto más de celda cerrada sea la espuma flexible de PU, más lenta será la recuperación.

Las espumas de poliuretano neumáticamente viscoelásticas tienen la desventaja de que el alto nivel de células cerradas sólo permite muy poco intercambio de aire. Sin este intercambio de aire no pueden eliminarse, ni el calor, por ejemplo, del cuerpo humano, que conduce a un aumento de la sudoración, ni el aire húmedo, por ejemplo, del sudor del cuerpo humano o del proceso de lavado. Además, las propiedades viscoelásticas a menudo se pierden con el tiempo, ya que las membranas celulares después de un cierto período de tiempo ya no son capaces de regular el intercambio de aire en la medida requerida.

Las denominadas espumas de poliuretano flexibles estructuralmente o químicamente viscoelásticas (cVE) se caracterizan porque su temperatura de transición vítrea es cercana a la temperatura de servicio. Tales espumas de cVE pueden ser de celda abierta y no obstante viscoelásticas.

El tiempo de recuperación se ajusta aquí empleando una composición especial de polioli de poliéter además de un componente isocianato más o menos libremente seleccionable. Una espuma de celda abierta es particularmente ventajosa para la comodidad de reposo en colchones y almohadas, porque permite el intercambio de aire y se logra un microclima mejorado. Las propiedades viscoelásticas de la espuma tampoco disminuyen con el tiempo.

Una espuma de poliuretano químicamente viscoelástica de este tipo se describe, por ejemplo, en la DE 3710731. Esta tiene una alta adhesividad. Para producirla, se espuma un prepolímero de isocianato con polioles en exceso a un índice de isocianato preferentemente menor o igual a 70. En el ejemplo se describe una espuma de poliuretano con una densidad de 120 g/dm³. No se describe exactamente cómo se van a producir estas espumas y a qué temperatura se determinaron los factores de pérdida especificados en los ejemplos.

La DE 3942330 revela una espuma de poliuretano viscoelástica, obtenida por reacción de una mezcla de bloques de polioxipropileno-polioxietileno-poliol con un índice de hidroxilo de 14 a 65 y un contenido en unidades de óxido de etileno unidas terminalmente del 2 al 9% en peso, relativo al peso de las unidades de polioxipropileno, que se preparó mediante polimerización aniónica a temperaturas elevadas de óxido de 1,2-propileno en una mezcla de moléculas iniciadoras con una funcionalidad media de 2,3 a 2,8 a partir de agua y glicerol y/o trimetilolpropano y polimerización de óxido de etileno al aducto de polioxipropileno resultante y así al menos un polioxipropileno-polioxietileno-poliol bi- y/o trifuncional con un contenido en unidades de oxetileno del 60 al 85% en peso, relativo al peso total de unidades de óxido de alquileño polimerizado, y un índice de hidroxilo de 20 a 80 con poliisocianatos. De este modo se obtienen espumas de poliuretano viscoelásticas, que muestran propiedades viscoelásticas en un amplio rango de temperatura de -20°C a +80°C. Las espumas de los ejemplos muestran densidades en el intervalo de 70 a 77 g/dm³.

Una importante desventaja de las espumas de poliuretano químicamente viscoelásticas conocidas es que la viscoelasticidad depende de la temperatura, ya que ésta sólo aparece normalmente en un área pequeña por encima de la temperatura de transición vítrea. Otra desventaja es que se tiene que utilizar una alta proporción de agua en la producción de las espumas viscoelásticas, ya que los enlaces de urea así obtenidos influyen positivamente en la viscoelasticidad. Debido al elevado uso de agua se obtienen generalmente espumas con densidades inferiores a 100 g/dm³. Como muchas propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro, pero también la deformación permanente, dependen de la densidad, solo fue posible de manera limitada obtener espumas de poliuretano viscoelásticas con buenas propiedades mecánicas. Por otra parte, un alto contenido en urea conduce a un endurecimiento relativamente alto de la espuma.

Es objeto de la presente invención obtener una espuma viscoelástica de poliuretano con una densidad de 100 a 300 g/dm³, que muestre excelentes propiedades mecánicas y presente propiedades viscoelásticas en un amplio rango de temperaturas.

Este objetivo se ha resuelto mediante un procedimiento para producir espumas de poliuretano viscoelásticas con una densidad de 100 g/dm³ a 300 g/dm³, en el que se mezcla (a) poliisocianato con (b) compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato, (c) opcionalmente extensores de cadena y/o reticulantes, (d) catalizador, (e) propelentes conteniendo agua, y opcionalmente (f) aditivos con un índice de isocianato de 50 a 95, para formar una mezcla de reacción, se coloca la mezcla de reacción sobre un soporte, por ejemplo, en un molde, y se convierte en espuma de poliuretano flexible, donde el poliisocianato (a) tiene un contenido en isocianato del 20 al 31,5% y se puede obtener mezclando 4,4'-MDI y oligómeros de óxido de propileno con de 2 a 8 unidades de óxido de propileno, opcionalmente carbodiimida del 4,4'-MDI y, opcionalmente, homólogos del MDI de mayor número de núcleos y donde los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b) contienen (b1) del 15 al 40% en peso de al menos un poli(óxido de alquileño) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora de 3 funciones y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileño, del 0 al 10 % en peso, y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100%, (b2) del 30 al 70% en peso de al menos un óxido de polialquileño con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora bifuncional y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileño, del 0 al 10% en peso, y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100%, (b3) del 10 al 30% en peso de al menos un óxido de polialquileño con un índice de hidroxilo de 400 a 800 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora con de 2 a 4 funciones y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileño, del 80 al 100% en peso y (b4) del 0 al 30 % en peso de otro poli(óxido de alquileño).

La presente invención se refiere además a una espuma de poliuretano viscoelástica obtenible por un procedimiento de este tipo, así como al empleo de una espuma de poliuretano conforme a la invención en la producción de colchones o elementos de tapizado, por ejemplo, para muebles o en el sector del automóvil, como asientos de coche

o apoyabrazos o reposacabezas, o como aislante, por ejemplo, en las proximidades de motores, como los motores de combustión.

En el contexto de esta invención, se entiende por espuma de poliuretano viscoelástica una espuma de poliuretano flexible, que se ha producido sobre un soporte, por ejemplo, sobre una banda o en un molde abierto o cerrado. Si la espuma de poliuretano está producida en un molde, se denomina espuma de poliuretano moldeada. La espuma de poliuretano moldeada tiene preferentemente una densidad más alta en la zona del borde que en el núcleo. En muchos casos, la zona de borde de las espumas moldeadas de poliuretano flexible conformes a la invención tiene un grosor inferior a 1 mm, preferentemente inferior a 0,5 mm. La densidad total promediada a lo largo del núcleo y la zona de borde está en el rango de 100 g/dm³ a 300 g/dm³, preferentemente de 120 g/dm³ a 250 g/dm³, de manera especialmente preferente de 140 g/dm³ a 220 g/dm³ y particularmente de 150 g/dm³ a 200 g/dm³.

Las espumas de poliuretano viscoelásticas conformes a la invención presentan una resiliencia al rebote según la DIN EN ISO 8307 a 20°C de menos del 30%, de manera especialmente preferente de menos del 20% y particularmente de menos del 15%. Además, las espumas moldeadas de poliuretano conformes a la invención tienen un alto comportamiento de amortiguación, que se expresa por un valor de tan delta en el rango de -40 a +40°C mayor que 0,15 en el rango de densidades de 100 a 300 g/dm³. La tan delta se determina mediante análisis dinámico mecánico (DMA) a una frecuencia de 1 Hz y un rango de temperatura de -80 a +200°C con una deformación del 0,3% según la DIN EN ISO 6721-1, la DIN EN ISO 6721-2, según la DIN EN ISO 6721-7. El programa de temperatura se lleva a cabo en pasos de 5°C.

La espuma de poliuretano conforme a la invención presenta preferentemente un comportamiento viscoelástico en un amplio intervalo de temperaturas. La resiliencia al rebote según la DIN EN ISO 8307 en el rango de temperatura preferentemente de 0 a 60°C, de manera especialmente preferente de 10 a 50 y particularmente de 15 a 40 °C, es aquí como máximo del 20%.

Los poliisocianatos (a) utilizados para la fabricación de las espumas de poliuretano conformes a la invención tienen un contenido en isocianato del 20 al 31,5% en peso, preferentemente del 25 al 30% en peso. Aquí, el poliisocianato (a) puede obtenerse mezclando (a1) diisocianato de 4,4'-difenilmetano (en lo sucesivo denominado también como 4,4'-MDI) y (a2) oligómeros del óxido de propileno con de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, unidades de óxido de propileno, opcionalmente (a3) carbodiimida del 4,4'-MDI y opcionalmente (a4) homólogos de mayor número de núcleos del diisocianato de difenilmetano (MDI). Aquí, el orden en el que se añaden los componentes de la mezcla a la mezcla no está limitado. Sin embargo, el procedimiento debería ser preferentemente tal que siempre haya un exceso estequiométrico de grupos isocianato. Así puede, por ejemplo, la carbodiimida del 4,4'-MDI añadirse también tras la reacción completa de los grupos OH del óxido de propileno oligomérico con grupos isocianato. Aquí, la proporción de 4,4'-MDI (a1) es preferentemente del 50 al 95% en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 90% en peso, la proporción de los oligómeros del óxido de propileno (a2) es del 1 al 15% en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 12% en peso, la proporción de la carbodiimida (a3) es del 0 al 15% en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 12% en peso y la proporción de los homólogos de mayor número de núcleos del MDI (a4) es del 0 al 15% en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 12% en peso, relativo en cada caso al peso total de los poliisocianatos (a). En un modo de operación especialmente preferente, se utilizan aquí o bien carbodiimida o bien homólogos de mayor número de núcleos del MDI. En un modo de operación muy preferente, además de los poliisocianatos (a), en el componente a) hay contenidos menos del 10% en peso, relativo al peso total de los poliisocianatos (a), de otros compuestos conteniendo grupos isocianato y más preferentemente ningún otro compuesto conteniendo grupos isocianato.

Los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b) tienen un peso molecular medio en número de al menos 450 g/mol, de manera especialmente preferente de 460 a 12.000 g/mol, y tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato por molécula. Como compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b) entran en consideración preferentemente alcoholes de poliéster y/o alcoholes de poliéter con una funcionalidad de 2 a 8, particularmente de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4 y un peso molecular equivalente medio en el rango de 400 a 3.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 2.500 g/mol. Particularmente se utilizan alcoholes de poliéter.

Los alcoholes de poliéter se pueden producir por procedimientos conocidos, principalmente por adición catalítica de óxidos de alquileo, particularmente óxido de etileno y/u óxido de propileno, a sustancias iniciadoras con función H, o por condensación de tetrahidrofurano. En la adición de óxidos de alquileo, también se habla de polioles de óxido de polialquileo. Como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se utilizan particularmente alcoholes polifuncionales y/o aminas. Se utilizan preferentemente agua, alcoholes divalentes, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o butanodiolos, alcoholes trivalentes, por ejemplo, glicerol o trimetilolpropano, y alcoholes de valencia superior, como pentaeritritol, alcoholes de azúcar, por ejemplo, sacarosa, glucosa o sorbitol. Las aminas utilizadas preferentemente son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, propilendiamina, así como aminoalcoholes, como etanolamina o dietanolamina. Como óxidos de alquileo se usan preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, donde en el caso de los alcoholes de poliéter, que se utilizan para la producción de espumas de poliuretano flexibles, con frecuencia se añade en el extremo de la cadena un bloque de óxido de etileno. Como catalizadores en la adición de óxidos de alquileo se utilizan particularmente

compuestos básicos, donde aquí el hidróxido de potasio es el de mayor importancia industrial. Cuando el contenido en componentes insaturados en los alcoholes de poliéter deba ser bajo, pueden utilizarse como catalizadores también compuestos de cianuro di- o multimetálico, los denominados catalizadores DMC. Para producir espumas flexibles de poliuretano viscoelásticas se utilizan particularmente polioles de poli(óxido de alquilenos) de dos y/o tres funciones.

Además, como un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno activo, se pueden emplear polioles de poliéster, por ejemplo, que puedan producirse a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con de 8 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferentemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración, por ejemplo, los ácidos: succínico, glutárico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, decano-dicarboxílico, maleico, fumárico, ftálico, isoftálico, tereftálico y los ácidos naftaleno-dicarboxílicos isoméricos. Preferentemente se usa ácido adípico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar individualmente o mezclados entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, también se pueden utilizar los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como, por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico.

Ejemplos de alcoholes di- y polivalentes, particularmente dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- ó 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, particularmente mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Se pueden usar además polioles de poliéster hechos a partir de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona, o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxycaproico y ácidos hidroxibenzoicos. Se utiliza preferentemente dipropilenglicol.

Aquí, los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b) contienen del 15 al 40% en peso, preferentemente del 20 al 35% en peso, relativo al peso total del componente (b), de al menos un poli(óxido de alquilenos) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg de KOH/g, preferentemente de 35 a 45 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora de 3 funciones y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 0 al 10% en peso, preferentemente del 4 al 8% en peso; de manera especialmente preferente del 5,5 al 6,5% en peso, y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100, preferentemente del 70 al 100 y de forma especialmente preferente del 90 al 100, relativo al número de grupos OH en el compuesto (b1). Aquí, en el contexto de la invención, se entiende por proporción de óxido de etileno de un poliéter la proporción de unidades estructurales $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]$ en el poli(óxido de alquilenos). Definiciones análogas se aplican a la proporción de óxido de propileno y de los demás óxidos de alquilenos utilizados.

Los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b) contienen además del 30 al 70% en peso, preferentemente del 45 al 60% en peso, relativo al peso total del componente (b), de al menos un poli(óxido de alquilenos) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg KOH/g, al menos un poli(óxido de alquilenos) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg KOH/g, preferentemente de 35 a 45 mg KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora bifuncional y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 0 al 10% en peso, preferentemente del 4 al 8% en peso y de manera especialmente preferente del 5,5 al 6,5% en peso, y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100, preferentemente del 70 a 100 y de manera especialmente preferente del 90 al 100, relativo al número de grupos OH en el compuesto (b2).

En un modo de operación preferente, la relación en peso de los polioles (b1) y (b2) es de 1: 1,5 a 1: 2,5 y de manera especialmente preferente de 1: 1,8 a 1: 2,2.

Aquí pueden usarse como iniciador trifuncional preferentemente glicerol o trimetilolpropano, de manera especialmente preferente glicerol, y como iniciador bifuncional agua, alcoholes divalentes, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o butanodiolos, preferentemente agua. Los iniciadores se pueden utilizar aquí solos o en mezclas. En un modo de operación especialmente preferente, los polioles (b1) y (b2) se preparan a partir de una mezcla de las sustancias iniciadoras trifuncionales y bifuncionales. Esta mezcla de sustancias iniciadoras se alcoxila entonces preferentemente como se describió anteriormente con la ayuda de catalizadores básicos o de catalizadores DMC. Aquí se hace reaccionar habitualmente en un primer paso la mezcla de iniciadores con óxido de propileno y en un segundo paso se añade óxido de etileno para generar los grupos OH primarios al final de la reacción.

De manera especialmente preferente se emplea aquí una mezcla de glicerol y agua, donde la relación en peso de glicerol a agua es preferentemente de 1: 1,5 a 1: 2,5 y de forma especialmente preferente de 1: 1,8 a 1: 2,2.

Además de los polioles (b1) y (b2), se usan del 10 al 30% en peso, relativo al peso total del componente (b), de al menos un poli(óxido de alquilenos) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg KOH/g, de al menos un poli(óxido de alquilenos) (b3) con un índice de hidroxilo de 400 a 800 mg de KOH/g, preferentemente de 450 a 650 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora con de 2 a 4 funciones, preferentemente trifuncional y un contenido en óxido de

etileno, relativo al contenido en óxido de alquileno, del 80 al 100% en peso, preferentemente del 90 al 100% en peso y particularmente del 100% en peso.

Además de los alcoholes de poliéter (b1), (b2) y (b3), pueden usarse del 0 al 30% en peso, preferentemente del 0 al 15% en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5% en peso y particularmente ningún otro compuesto polimérico adicional con grupos reactivos con isocianato. Se prefiere un alcohol de poliéter (b4).

Los alcoholes de poliéter (b4) comprenden, además de los polieteroles tradicionales anteriormente descritos, también polieteroles conteniendo rellenos, también denominados polieteroles poliméricos. Dichos compuestos contienen preferentemente partículas dispersas de plásticos termoplásticos, por ejemplo, compuestas por monómeros olefínicos, como acrilonitrilo, estireno, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida. Tales polioles conteniendo rellenos son conocidos y están disponibles comercialmente. Su producción se describe, por ejemplo, en las DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, DE 1 152 537, WO 2008/055952 y WO2009 / 128279.

Como extensores de cadena y/o reticulantes (c) se utilizan sustancias con un peso molecular inferior a 400 g/mol, preferentemente de 60 a 350 g/mol, donde los extensores de cadena tienen 2 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y los reticulantes presentan al menos 3 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. Estos se pueden utilizar individualmente o en forma de mezclas. Se usan preferentemente dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, de manera especialmente preferente de 60 a 300 y particularmente de 60 a 150. Entran en consideración, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, así como dioles con estructuras aromáticas con de 2 a 14, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis(2-hidroxietil)hidroquinona, trioles tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerol y trimetilolpropano, y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular conteniendo grupos hidroxilo a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles antes mencionados como moléculas iniciadoras. Como extensores de cadena (c) se utilizan de forma especialmente preferente monoetilenglicol, 1,4-butanodiol y/o glicerol. Siempre que se utilicen extensores de cadena, reticulantes o mezclas de los mismos, estos se emplearán convenientemente en cantidades del 0,1 al 20% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso y particularmente del 0,8 al 5% en peso, relativo al peso de los componentes (b) y (c) utilizados.

Como catalizadores (d) para la producción de las espumas de poliuretano viscoelásticas se utilizan preferentemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos conteniendo hidroxilo del componente (b) y (c) con los poliisocianatos (a) y/o la reacción de los isocianatos con agua. Cabe citar, por ejemplo, amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis(dimetilaminopropil)urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo- (3,3,0)-octano y preferentemente compuestos de 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. Asimismo entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etil-hexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III) y etil-hexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos orgánicos metálicos pueden usarse solos o, preferentemente, en combinación con aminas fuertemente básicas.

Preferentemente, solo se usan catalizadores amínicos como catalizadores (d). Preferentemente se emplea del 0,001 al 5% en peso, particularmente del 0,05 al 2% en peso de catalizador o combinación de catalizadores, relativo al peso del componente (b).

Además, hay uno o más propelentes (e) presentes en la producción de espumas de poliuretano. Como propelente (e) se pueden usar propelentes que actúen químicamente y/o compuestos que actúen físicamente. Por propelentes químicos se entienden compuestos que reaccionan con isocianato para formar productos gaseosos, como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por propelentes físicos se entienden compuestos que están disueltos o emulsionados en los materiales de partida para la producción de poliuretano y que se evaporan en las condiciones de formación del poliuretano. Aquí se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como, por ejemplo, alcanos perfluorados como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo, hidrocarburos (ciclo)alifáticos con de 4 a 8 átomos de carbono, fluorocarburos como Solkane® 365 mfc, o gases como dióxido de carbono. En un modo de operación preferente, se utiliza como propelente una mezcla de estos propelentes conteniendo agua, de manera especialmente preferente exclusivamente agua.

El contenido en propelentes físicos (e), cuando los haya, está, en un modo de operación preferente, en el rango entre el 1 y el 20% en peso, particularmente entre el 5 y el 20% en peso, la cantidad de agua está preferentemente

en el rango entre el 0, 1 y el 2,0% en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,3 y el 1,0% en peso y particularmente entre el 0,5 y el 0,8% en peso, relativo en cada caso al peso total de los componentes (a) a (e).

5 Como auxiliares y/o aditivos (f) se emplean, por ejemplo, sustancias tensoactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, separadores externos e internos, rellenos, pigmentos, colorantes, retardadores de llama, antiestáticos, inhibidores de hidrólisis y sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

Más información sobre las materias primas utilizadas se puede encontrar, por ejemplo, en el Manual del plástico, Volumen 7, Poliuretano, editado por Günter Oertel, Editorial Carl-Hanser, Múnich, 3ª Edición 1993, Capítulo 5, Espumas de poliuretano flexibles.

10 En la producción de las espumas de poliuretano viscoelásticas conformes a la invención, habitualmente se mezclan los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b), los extensores de cadena y/o reticulantes (c) eventualmente utilizados, los catalizadores (d), los propelentes (e), y los auxiliares y/o aditivos (f) utilizados con él para formar un denominado componente polioliol y se hacen reaccionar en esta forma con los poliisocianatos a).

15 Para producir las espumas de poliuretano viscoelásticas conformes a la invención, se hacen reaccionar los prepolímeros de poliisocianato con los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato en presencia de los propelentes, catalizadores y auxiliares y/o aditivos (componente polioliol) indicados. Las relaciones de mezcla se eligen de tal manera que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos (a) respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b) y (f) y, si los hubiera, (c) y (d) sea preferentemente de 0, 5 a de 0,95 a 1, más preferentemente de 0,6 a de 0,8 a 1 y particularmente de 0,65 a de 0,75 a 1. Una relación de 1 a 1 corresponde aquí a un índice de isocianato de 100.

20 La producción de las espumas de poliuretano conformes a la invención se lleva a cabo preferentemente por el procedimiento one-shot, por ejemplo, con la ayuda de tecnología de alta o baja presión. Aquí, las espumas conformes a la invención se producen, por ejemplo, sobre una banda o preferentemente en un molde. Las espumas de poliuretano moldeadas se pueden producir en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo, metálicos.

25 Resulta especialmente ventajoso proceder según el denominado procedimiento bicomponente, en el que, como se ha indicado anteriormente, se produce un componente polioliol y se espuma con poliisocianato a). Los componentes se mezclan preferentemente a una temperatura en el rango de 15 a 120°C, preferentemente de 20 a 80°C, y se colocan en la herramienta de moldeo o sobre el tren de bandas. La temperatura en la herramienta de moldeo se encuentra generalmente en el rango entre 15 y 120°C, preferentemente entre 30 y 80°C. La espuma moldeada de poliuretano así obtenida es asimismo objeto de la presente invención. Ésta es de celda abierta y se puede utilizar sin batanes. También tiene una superficie libre de adhesivos, lo que mejora la higiene en el lugar de trabajo y la aceptación del consumidor, especialmente en el sector de muebles y colchones.

35 Las espumas de poliuretano conformes a la invención se usan preferentemente para elementos aislantes y de amortiguación, especialmente en la construcción de vehículos, por ejemplo, como espumado del dorso de alfombras, para muebles tapizados, para sentarse o para tumbarse, para colchones o almohadas, por ejemplo, en el sector ortopédico y/o médico, o para plantillas de zapatos. Otro campo de aplicación son las piezas de seguridad para automóviles, superficies de apoyo, apoyabrazos y piezas similares en el sector del mueble y en la construcción de automóviles. Además, los componentes viscoelásticos se utilizan para el aislamiento y amortiguación acústicos. Las espumas flexibles de poliuretano conformes a la invención se utilizan de manera especialmente preferente para colchones y almohadas.

40 Las espumas de poliuretano viscoelásticas conformes a la invención se caracterizan por excelentes propiedades mecánicas, particularmente por excelentes valores de resistencia a la tracción y de alargamiento a la rotura. Al mismo tiempo, las espumas de poliuretano viscoelásticas conformes a la invención tienen una excelente permeabilidad al aire. Sorprendentemente, las espumas de poliuretano conformes a la invención, particularmente las espumas de poliuretano moldeadas, tienen, además de excelentes propiedades mecánicas, también propiedades viscoelásticas en un amplio intervalo de temperaturas y una excelente estabilidad térmica. Esto permite la producción, por ejemplo, de colchones con propiedades viscoelásticas independientemente de la temperatura ambiente y, por tanto, propiedades de confort constantes tanto en verano como en invierno. Además, la viscoelasticidad independiente de la temperatura y la alta resistencia térmica también permiten el empleo de las espumas conformes a la invención en un ambiente cálido, por ejemplo, para insonorizar en las inmediaciones de partes calientes de máquinas, como en el compartimiento del motor de automóviles. Este uso se ve favorecido adicionalmente por sus buenas propiedades de envejecimiento, incluso a altas temperaturas.

A continuación, la invención se ilustrará mediante ejemplos.

Ejemplos conformes a la invención

Para determinar las propiedades mecánicas, se fabricaron placas de ensayo de 18,5 x 19,5 x 3,8 cm en un molde cerrado. Aquí se produjo un componente polioli según la Tabla 1, se mezcló con el componente isocianato especificado con un índice de isocianato de 65 en un cabezal mezclador de alta presión a 35°C y se colocó en el molde calentado a 60°C. La pieza moldeada se desmoldeó tras 5 minutos. Aquí se utilizaron las siguientes materias primas:

poliol 1: óxido de polialquilenos, obtenible por alcoxilación de una mezcla de glicerol y agua como moléculas iniciadoras en una relación molar de 1: 2. El poliéter mixto tiene un índice de hidroxilo de 30 mg KOH/g, un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 6% en peso y una proporción de grupos OH primarios, relativo al número total de grupos OH en el polioli 1 del 68%.

poliol 2: óxido de polialquilenos, obtenible por etoxilación de trimetilolpropano como molécula iniciadora con un índice de hidroxilo de 600 mg KOH/g, un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 100% en peso y un contenido en grupos OH primarios, relativo al número total de grupos OH en el polioli 2, del 100%

poliol 3: óxido de polialquilenos, obtenible por alcoxilación de glicerol como molécula iniciadora con un índice de hidroxilo de 35 mg KOH/g, un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 14% en peso y un contenido en grupos OH primarios, relativo al número total de grupos OH en el polioli 3, del 72%

poliol 4: óxido de polialquilenos, obtenible por etoxilación de trimetilolpropano como molécula iniciadora con un índice de hidroxilo de 935 mg KOH/g, un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 100% en peso y un contenido en grupos OH primarios, relativo al número total de grupos OH en el polioli 4, del 100%

poliol 5: poliéterol, obtenible por alcoxilación de glicerol como molécula iniciadora con un índice de hidroxilo de 42 mg de KOH/g, un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 72,5% en peso, de los cuales un 5% de unidades de óxido de etileno están unidas de manera terminal como bloque y el resto de unidades de óxido de etileno están unidas centralmente en una distribución estadística.

poliol 6: poliéterol, obtenible por alcoxilación de glicerol como molécula iniciadora con un índice de hidroxilo de 28 mg KOH/g, un contenido en óxido de etileno unido terminalmente, relativo al contenido en óxido de alquilenos, del 14% en peso.

Cat. 1: bis (dimetil-aminoetil)éter (70% en dipropilenglicol

Cat. 2: trietilendiamina (33% en MEG)

Estab.: estabilizador de siloxano de Evonik

Iso 1: prepolímero elaborado a partir de un 87% en peso de 4,4'MDI y un 8% en peso de dipropilenglicol y un 5% en peso de polipropilenglicol; NCO: 23% en peso,

Iso 2: prepolímero a base de un 8% en peso de polipropilenglicol con un índice de OH de 250, un 28% en peso de homólogos de mayor número de núcleos del MDI, un 61,7% en peso de 4,4 'MDI y un 2,3% en peso de 2,4'-MDI con un contenido en NCO del 28,5% en peso,

Iso 3: 76% en peso de 4,4'-MDI, 24% en peso de carbodiimida del 4,4'-MDI, contenido en isocianato del 29,5% en peso

Iso 4: MDI en bruto con un contenido en isómeros monoméricos del MDI del 39% en peso y un contenido en NCO del 31,3% en peso

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2		Comp. 1
Poliol 1	82,6	82,8		
Poliol 2	15	15		15
Poliol 3				82,8
Poliol 4				
Cat. 1	0,4	0,4		0,4
Cat. 2	0,8	0,8		0,8
Agua 1.0	1.0	1.0		
Estab.	0,2	0,2		0,2
ISO 1	50	70		50
Iso 2		30		
ISO 3	50			50
			Tras envejecimiento por calor	
Dureza	4,5 kPa	6 kPa	5,2 kPa	contracción
Densidad	173 g/L	173 g/L	179 g/L	contracción
	25,8 mm	25 mm		contracción
Resistencia a la tracción	109 kPa	118 kPa	82 kPa	contracción
Alargamiento a la rotura	112%	99%	77%	contracción
Resistencia al desgarro	0,36 N/mm	0,30 N/mm	0,22 N/mm	contracción
Tan delta> 0,15	-60°C a 90°C	-65°C a 50°C	-60 a 40°C	contracción

y la resistencia al desgarro se determinó según la DIN ISO 34-1B (b). La tabla muestra que las espumas con propiedades viscoelásticas se obtienen en un amplio rango de temperaturas. Además, las propiedades mecánicas siguen siendo muy buenas incluso tras almacenamiento en caliente durante 168 horas a 130°C.

En experimentos comparativos se intentó reproducir espumas según los ejemplos de la DE 3942330 a una densidad de más de 100 g/L, así como espumas según la DE 3710731.

En un primer experimento comparativo, se intentó reproducir el ejemplo de la DE 3710731. Aquí se usaron 48 partes en peso del polioli 5 rico en óxido de etileno como polieterol con un índice de hidroxilo de 42 mg KOH/g y 6,0 partes en peso de polieterol 6 como polieterol con un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g. Las demás materias primas correspondían al ejemplo. Como sustancias auxiliares se describe en el ejemplo el empleo de una mezcla de dietanolamina y dilaurato de dibutilestaño. Aquí es esencial la relación de mezcla, ya que la dietanolamina actúa particularmente como catalizador propelente y cataliza la reacción de agua e isocianato, que conduce a la formación

de CO₂, mientras que el dilaurato de dibutilestano como fuerte catalizador de gel cataliza la reacción de poliuretano. Sin el uso del catalizador de estaño, se obtiene un colapso de la espuma, es decir, la reacción de soplado ha terminado antes de que se haya formado una suficiente estructura de poliuretano. En un segundo experimento, se utilizó como auxiliares una mezcla del 99,95% en peso de dietanolamina y el 0,05% en peso de dilaurato de dibutilestano, con lo que se produjo una contracción severa. Aquí, cuando comenzó la reacción de soplado la reacción de poliuretano ya había concluido hasta tal punto que el propelente ya no podía escapar de las celdas y se produjo una espuma de celda cerrada. Tras enfriar la espuma a temperatura ambiente, disminuyó tanto el volumen del propelente, que la espuma se contrajo. Por lo tanto, el contenido en dilaurato de dibutilestano se redujo a 5 ppm, con lo que se obtuvo una espuma fuertemente contraída. En general, el ejemplo según la DE 3710731 no pudo reproducirse.

En un segundo ejemplo comparativo, se reprodujo el Ejemplo 3 de la DE 3942330, donde, en lugar de 2.6 partes en peso de agua, solo se utilizó 1 parte en peso de agua. La espuma obtenida fue asimismo de celda cerrada y muy encogida.

Esto demuestra que para la producción de espumas viscoelásticas con una densidad en el rango entre 100 g/L y 300 g/L es esencial utilizar la combinación reivindicada de polioles apolares con una alta proporción de grupos OH primarios y polirol polar como componente polirol junto con un prepolímero conteniendo 4,4'-MDI, para obtener una espuma aprovechable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de espumas de poliuretano viscoelásticas con una densidad de 100 g/dm³ a 300 g/dm³, en el que se mezcla
 - a) poliisocianato con
 - 5 b) polímeros con grupos reactivos con isocianato,
 - c) opcionalmente alargadores de cadena y/o reticulantes,
 - d) catalizador,
 - e) propelente conteniendo agua, así como opcionalmente
 - f) aditivos
- 10 con un índice de isocianato de 50 a 95 para formar una mezcla de reacción, la mezcla de reacción se coloca sobre una base y se convierte en espuma de poliuretano flexible,

donde el poliisocianato (a) tiene un contenido en isocianato del 20 al 31,5% y se puede obtener mezclando 4,4'-MDI y oligómeros de óxido de propileno con de 2 a 8 unidades de óxido de propileno, opcionalmente carbodiimida del 4,4'-MDI y opcionalmente contiene homólogos de mayor número de núcleos del MDI y
- 15 donde los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b), relativo al peso total de los compuestos poliméricos con grupos reactivos con isocianato (b), contienen
 - b1) del 15 al 40% en peso de al menos un poli(óxido de alquileo) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg de KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora de 3 funciones y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileo, del 4 al 10% en peso, y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100%, relativo al número de grupos OH en el compuesto (b1),
 - 20 b2) del 30 al 70% en peso de al menos un poli(óxido de alquileo) con un índice de hidroxilo de 20 a 50 mg KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora bifuncional y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileo, del 4 al 10% en peso, y una proporción de grupos OH primarios del 50 al 100%, relativo al número de grupos OH en el compuesto (b2),
 - 25 b3) del 10 al 30% en peso de al menos un poli(óxido de alquileo) con un índice de hidroxilo de 400 a 800 mg KOH/g, partiendo de una molécula iniciadora de 2 a 4 funciones y un contenido en óxido de etileno, relativo al contenido en óxido de alquileo, del 80 al 100% en peso y
 - b4) 0 a 30% en peso de otro poli(óxido de alquileo).
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción en peso de componente b1) y componente b2) es de 1:1,5 a 1:2,5.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el poliol b1) y el poliol b2) se obtienen por alcoxilación de una mezcla del iniciador trifuncional y del iniciador bifuncional.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se usa agua como único propelente e).
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la densidad de la espuma de poliuretano es de 140 a 220 g/dm³.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los compuestos de partida del componente poliisocianato contienen a) del 50 al 90% en peso de 4,4'-MDI, del 1 al 15% en peso de oligómeros del óxido de propileno con de 2 a 8 unidades de óxido de propileno, del 0 al 15% en peso de carbodiimida de 4,4'-MDI y del 0 al 15% en peso de homólogos de mayor número de núcleos del MDI.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque no hay contenido ningún otro compuesto conteniendo grupos isocianato en el componente a).

8. Espuma de poliuretano, obtenible por un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7

9. Empleo de una espuma de poliuretano según la reivindicación 8 como colchón o elemento de tapicería para muebles o como aislante de motores de combustión.