

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 650**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2021** **PCT/US2021/052545**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022** **WO22072420**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2021** **E 21801302 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024** **EP 4222187**

54 Título: **Espuma flexible de poliuretano y formulación de la misma**

30 Prioridad:

01.10.2020 US 202063086252 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.12.2024

73 Titular/es:

CABOT CORPORATION (100.0%)
2 Seaport Lane, Suite 1400
Boston MA 02210, US

72 Inventor/es:

STEP, EUGENE N.;
FOSTER, JOHN K.;
SENDIJAREVIC, IBRAHIM y
SENDIJAREVIC, VAHID

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 992 650 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

Espuma flexible de poliuretano y formulación de la misma

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**1. Campo de la invención.**

- 5 Esta invención se refiere a formulaciones para espumas flexibles de poliuretano y espumas poliméricas hechas con las mismas.

2. Descripción de la técnica relacionada.

El término "poliuretano" describe una amplia variedad de composiciones poliméricas. Cada una de estas composiciones poliméricas contiene polímeros cuyas unidades repetitivas incluyen enlaces -N-CO-O. Además, los poliuretanos también pueden incluir enlaces de urea (-N-CO-N-) Sin embargo, la composición de las cadenas moleculares entre estos enlaces de uretano y urea y el procedimiento de fabricación del polímero también influyen en las propiedades finales. De este modo, los poliuretanos con diferentes composiciones y/o fabricados por diferentes procedimientos se utilizan en diversas aplicaciones que van desde los adhesivos a los revestimientos, pasando por los elastómeros y los diferentes tipos de espumas. En general, los poliuretanos se producen por la reacción de un poliisocianato con un poliol (o poliamina, para producir una poliurea). Pueden utilizarse dos polioles diferentes para crear copolímeros en bloque. Por ejemplo, los glicoles y las diaminas de bajo peso molecular dan lugar a la formación de cadenas cortas que se asocian por medio de enlaces de hidrógeno para formar dominios cristalinos. Un segundo bloque, más "blando", puede formarse con el uso de polioles de poliéter o poliéster, que dan lugar a dominios amorfos. Estas composiciones de copolímeros en bloque se utilizan normalmente para formar poliuretanos termoplásticos (TPU). Las propiedades de tracción del polímero vienen dictadas por la forma en que las fuerzas de tracción interfieren con el enlace de hidrógeno en los dominios cristalinos.

Alternativamente, las espumas de poliuretano se forman típicamente por reacción de un diisocianato con un poliol y una poliamina en presencia de un agente espumante. En lugar de aprovechar los dominios cristalinos, las propiedades mecánicas vienen dictadas en parte por el contraste entre los enlaces rígidos de urea y los enlaces más flexibles de uretano. El agente espumante puede ser un agente auxiliar, tal como un compuesto orgánico volátil, o puede generarse *in situ*. La adición de agua a la mezcla de reacción da lugar a dos reacciones que compiten entre sí, la policondensación y la generación de dióxido de carbono por reacción entre el isocianato y el agua. El aumento de la funcionalidad del poliol y del isocianato aumenta la densidad de los enlaces cruzados antes durante la polimerización, lo que refuerza las paredes celulares e impide en gran medida que la creciente presión del dióxido de carbono rompa las paredes celulares, para de este modo aumentar la rigidez de la espuma. Las espumas de poliuretano rígidas (de célula cerrada) suelen utilizarse para aislamiento térmico, mientras que las espumas de poliuretano flexibles (de célula abierta) se emplean para amortiguación y aislamiento acústico.

En los poliuretanos se emplean habitualmente diversas cargas para modificar sus propiedades mecánicas, eléctricas y de otro tipo. Estas cargas pueden combinarse con el material polimerizado, por ejemplo, por medio de mezcla en fusión, o incorporarse a la composición prepolimérica antes de la policondensación en un proceso *in situ*. Los rellenos que se emplean en un proceso *in situ* deben cumplir dos funciones. No sólo tienen que proporcionar las propiedades deseadas al producto acabado, sino que tampoco pueden interferir en el proceso de polimerización y espumado para generar ese producto.

La sílice pirogénica se utiliza frecuentemente para controlar la tixotropía y el tamaño de los poros en las espumas de poliuretano. En el documento JP04850574, la sílice pirogénica se funde en una composición de poliuretano polimerizado, tras lo cual se inyecta dióxido de carbono para crear poros. Asimismo, la sílice pirogénica se utiliza como estabilizador de espuma en el documento US20080153935. Aún así, es deseable incorporar sílice pirogénica a una espuma de poliuretano flexible en un proceso *in situ* en el que la sílice pirogénica se combina con los materiales precursores antes de la policondensación y permitir que la sílice contribuya a las propiedades mecánicas del material final. El documento US 2013/085197 A desvela una espuma de poliuretano flexible con un comportamiento de compresión mejorado, en el que la espuma comprende sílice pirogénica, que puede modificarse superficialmente. No se especifica la superficie de la sílice.

SUMARIO DE LA INVENCION

50 El uso de una sílice de baja superficie que tiene grupos trimetilsililo en su superficie en combinación con un catalizador de amina terciaria permite que un proceso de polimerización *in situ* dé como resultado una espuma de poliuretano flexible con propiedades beneficiosas.

En una realización, un procedimiento de producción de espuma de poliuretano flexible comprende proporcionar una composición de poliol que comprende al menos un primer poliol, teniendo el primer poliol un peso molecular medio en peso de 3000 a 6000 y una funcionalidad de 2,5 a 3,5, y hasta un 10 % en peso de sílice pirogénica que tiene una superficie de 50 a 150 m²/g, en la que la sílice pirogénica tiene grupos alquilsililo C1-C3 en su superficie, combinar la composición de poliol, un poliisocianato que tiene una funcionalidad de 1,8 a 2,5, agua y un catalizador de amina

terciaria para formar una composición de prepolímero.8 a 2,5, agua y un catalizador de amina terciaria para formar una composición de prepolímero, permitiendo que la composición de prepolímero polimerice para formar una estructura de espuma de célula abierta que tenga una densidad de 28,83 a 64,07 kg/m³ (1,8 a 4 pcf) y a) una resiliencia de al menos 40%, por ejemplo, de 40% a 70%, b) una deformación por compresión en seco no superior a 15%, por ejemplo, de 3% a 15%, o ambas. La espuma flexible de poliuretano puede presentar una densidad de 28,83 a 48,06 kg/m³ (1,8 a 3 pcf) o una densidad de 32,04 a 64,07 kg/m³ (2 a 4 pcf).

El poliisocianato puede comprender diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (PDI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), una mezcla isomérica de diisocianato de difenilmetano, o una mezcla de dos o más de los mismos. El primer polioliol puede ser un poliéter polioliol o un poliéster polioliol. La composición de polioliol puede comprender además un segundo polioliol, que tiene un peso molecular medio de 2000 a 10000. La sílice pirógena puede tener una superficie BET de 50 a 150 m²/g o de 50 a 100 m²/g. El grupo alquilsililo C1-C3 puede ser trimetilsililo o dimetilsililo.

La expansión puede comprender la carga de la composición prepolimérica en un molde con un lado abierto a la atmósfera, y la espuma de poliuretano flexible resultante puede tener una densidad de 28,83 a 48,06 kg/m³ (1,8 a 3 pcf). Alternativamente, puede comprender cargar la composición de prepolímero en un molde y cerrar el molde, y la espuma de poliuretano flexible resultante puede tener una densidad de 32,04 a 64,07 kg/m³ (2 a 4 pcf).

La espuma de poliuretano flexible puede tener una deflexión de la fuerza de compresión al 50%, medida por ASTM D3574, mejorada al menos un 30%, por ejemplo, al menos un 50%, al menos un 70%, o de un 30% a un 155%, con respecto a una espuma de poliuretano flexible producida por el mismo procedimiento pero con la sílice sustituida por una parte igual en masa del primer polioliol.

En otra realización, una espuma flexible de poliuretano comprende hasta un 10 % en peso de sílice pirógena con una superficie de 50 a 150 m²/g, en la que la sílice pirógena tiene grupos alquilsilílicos C1-C3 en su superficie, y la espuma flexible de poliuretano tiene una resiliencia de al menos el 40 %, por ejemplo, del 40 % al 70 %, una compresión en seco no superior al 15 %, por ejemplo, del 3 % al 15 %, o ambas. La sílice pirógena puede tener una superficie BET de 50 a 150 m²/g o de 50 a 100 m²/g. El grupo alquilsililo C1-C3 puede ser trimetilsililo o dimetilsililo. La espuma flexible de poliuretano puede ser una espuma moldeada o una espuma de subida libre. La espuma de poliuretano puede comprender un poliuretano de poliéter o un poliuretano de poliéster. La espuma flexible de poliuretano puede tener una densidad de 28,83 a 64,07 kg/m³ (1,8 a 4 pcf), por ejemplo, una densidad de 28,83 a 48,06 kg/m³ (1,8 a 3 pcf) o una densidad de 32,04 a 64,07 kg/m³ (2 a 4 pcf).

La espuma de poliuretano flexible puede tener una deflexión de la fuerza de compresión al 50% medida por ASTM D3574 que es al menos un 30%, por ejemplo, al menos un 50%, al menos un 70%, o de un 30% a un 155%, mayor que una espuma de poliuretano flexible que tenga la misma composición pero con polioliol sustituyendo a la sílice.

Debe entenderse que tanto la descripción general precedente como la descripción detallada siguiente son sólo ejemplares y explicativas y tienen por objeto proporcionar una explicación más detallada de la presente invención, tal como se reivindica.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La invención se describe con referencia a las diversas figuras del dibujo, en las que,

La figura 1 muestra la viscosidad de las dispersiones de polioliol preparadas con sílices pirogénicas con diferentes químicas superficiales.

La figura 2 muestra la viscosidad de las dispersiones de polioliol preparadas con sílices pirogénicas que tienen diferentes áreas superficiales.

La figura 3 muestra la viscosidad de las dispersiones de polioliol preparadas con sílice pirógena hidrófoba e hidrófila (sin tratar).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En una realización, un procedimiento de producción de espuma de poliuretano flexible incluye proporcionar una composición de polioliol que comprende al menos un primer polioliol, teniendo el primer polioliol un peso molecular medio en peso de 3000 a 6000 y una funcionalidad de 2,5 a 3,5, y hasta 10 % en peso de sílice pirógena que tiene una superficie de 50 a 150 m²/g, en la que la sílice pirógena tiene grupos alquilsililo C1-C3 en su superficie, combinar la composición de polioliol, un poliisocianato que tiene una funcionalidad de 1,8 a 2,5, por ejemplo de 1,8 a 2,25, y permitir que la composición de prepolímero se polimerice para formar una composición de prepolímero.8 a 2,5, por ejemplo de 1,8 a 2,25, agua y un catalizador de amina terciaria para formar una composición de prepolímero, y permitiendo que la composición de prepolímero polimerice en condiciones en las que se forme una estructura de espuma de célula abierta con una densidad de 1,8 a 4 pcf.

Las espumas flexibles de poliuretano se forman típicamente por reacción de un diisocianato con un polioliol y una poliamina en presencia de un agente espumante. A fin de una espuma flexible de célula abierta, el polioliol suele tener una funcionalidad de 2,5-3,5, aunque en algunos casos pueden utilizarse polioles de mayor funcionalidad. El resultado

es una menor reticulación que en las espumas rígidas en las que la funcionalidad del polioli es significativamente mayor, por ejemplo, de 4,5 a 5. Asimismo, el uso de poliisocianatos con una funcionalidad de hasta 2,5, por ejemplo, diisocianatos o poliisocianatos con una funcionalidad de 1,8 a 2,25, también reduce la densidad de reticulación en comparación con las espumas rígidas, en las que la funcionalidad del isocianato suele ser de aproximadamente 2,7 o superior.

Los isocianatos apropiados para su uso con las formulaciones y procesos proporcionados en la presente memoria incluyen cualquier isocianato orgánico para su uso con espumas de poliuretano. Son preferentes los isocianatos aromáticos, pero también pueden utilizarse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos. Isocianatos ejemplares tales como el diisocianato de m-fenileno, el diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), los diversos isómeros del difenilmetanodiisocianato (MDI), el hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrodrotolueno diisocianato, MDI hidrogenado (H12 MDI), naftaleno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-diisocianato de bifenileno, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de bifenilo, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano triisocianato, polifenilisocianatos de polimetileno o sus mezclas con MDI, polifenilisocianatos de polimetileno hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato, y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato o mezclas de los mismos. Los triisocianatos se utilizan preferentemente en una mezcla con suficiente diisocianato para dar lugar a una funcionalidad total de 2 a 2,25.

Los polioles poliméricos apropiados para su uso con las formulaciones y procesos proporcionados en la presente memoria incluyen tanto polioles de poliéter tales como polioles de poliéster y otros polioles poliméricos conocidos por los expertos en la técnica. Los polioles adecuados suelen tener un peso molecular, preferentemente un peso molecular medio, de 3000 a 6000. Los polioles poliméricos apropiados para su uso en espumas de célula abierta tienen un número hidroxilo de 2,5 a 3,5, por ejemplo, de 2,5 a 3. También pueden utilizarse mezclas de polioles. Por ejemplo, los polioles que tienen pesos moleculares más bajos o más altos pueden combinarse para proporcionar un peso molecular medio de polioli deseado. De este modo, uno o más polioles adicionales que tengan un peso molecular medio de 2000 a 10000 pueden combinarse con el primer polioli.

Los polioles poliéter pueden obtenerse haciendo reaccionar un polioli de molécula pequeña con un óxido de alquileo para formar un polioli poliéter. Los polioles de molécula pequeña ejemplares incluyen, entre otros, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, glicerol, diglicerol, sorbitol, pentaeritritol, sacarosa y bisfenol A. Los poliéteres ejemplares incluyen óxidos de polialquileo tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno y óxido de politetrametileno. Alternativa o adicionalmente, los polioles poliméricos pueden producirse copolimerizando monómeros vinílicos tales como el estireno o el acrilonitrilo con un polioli.

Los polioles de poliéster pueden obtenerse haciendo reaccionar un polioli de molécula pequeña como los descritos anteriormente con un poliéster. Los poliésteres ejemplares incluyen cualquier poliéster conocido por los expertos en la técnica para su uso en espumas de poliuretano flexibles y pueden producirse a partir de un ácido dicarboxílico orgánico, por ejemplo, una cadena alifática no ramificada C2-C12 terminada con grupos de ácido carboxílico, y un alcohol di- o tri-funcional, por ejemplo, alquilenglicoles C2-C12 o alcoholes poliéter.

También pueden emplearse mezclas de polioles poliméricos. Entre los polioles poliméricos ejemplares se incluyen los divulgados en los documentos US201800223030, US9034936 y US10119002, cuyo contenido íntegro se incorpora en la presente memoria como referencia, con la condición de que la formulación de polioli (uno o más polioles) tenga una funcionalidad global (es decir, número de grupos hidroxilo por molécula) de 2,5 a 3.

Los catalizadores de amina terciaria se prefieren a los catalizadores de amina metálica y de orden inferior para reducir la competencia por el catalizador entre la sílice pirógena y el polioli. Los catalizadores de amina terciaria ejemplares incluyen cualquier catalizador de amina terciaria conocido por los expertos en la técnica por ser adecuado para la producción de espumas de poliuretano, incluyendo pero sin limitarse a dimetiletanolamina, trietilendiamina, tetrametilpropanodiamina, tetrametilhexametilediamina y dimetilciclohexilamina.

También pueden emplearse componentes adicionales conocidos por los expertos en la técnica para su uso en espumas de poliuretano de célula abierta. Algunos ejemplos son los tensioactivos, modificadores de la viscosidad, agentes reticulantes, extensores de cadena, pigmentos, retardantes de llama, catalizadores auxiliares de gelificación, catalizadores auxiliares de soplado y combinaciones de cualquiera de ellos. También pueden utilizarse polioles adicionales para introducir diferentes copolímeros o funcionalidades en el poliuretano, tales como la promoción de la formación de células o la apertura de células. Pueden emplearse rellenos adicionales, tales como perlas de estireno acrilonitrilo, sulfato de bario o carbonato de calcio, en combinación con la sílice pirógena proporcionada en la presente memoria.

La sílice pirogénica se produce normalmente por medio de un proceso pirogénico en el que una materia prima gaseosa que comprende un combustible, por ejemplo, metano o hidrógeno, oxígeno y un compuesto de silicio volátil se introduce en un quemador. El agua formada por la combustión del combustible en oxígeno reacciona con el compuesto volátil de silicio en forma líquida o gaseosa para producir partículas de dióxido de silicio. Estas partículas se unen y agregan para formar sílice pirógena.

Durante la formación de la espuma de poliuretano, es deseable equilibrar las propiedades de la formulación para coordinar el crecimiento de las burbujas de dióxido de carbono con la reticulación del componente de poliol. Si la formulación es demasiado viscosa, la difusión del dióxido de carbono, formado por la reacción del agua con el isocianato, se ralentizará. Además, el gas en expansión no impartirá suficiente presión para desplazar la formulación líquida y formar burbujas del tamaño adecuado. La sílice dispersa en un sistema líquido afecta a sus propiedades reológicas a través de dos interacciones diferentes. La primera es la atracción entre las partículas individuales de sílice. La estructura agregada de la sílice pirógena le permite formar redes en forma de cadena que pueden interrumpirse bajo agitación o cizallamiento, lo que convierte a la sílice pirógena en un tixótropo eficaz. La formación de estas redes se ve favorecida en sistemas con sílice de alta superficie (partícula primaria pequeña). De este modo, en las realizaciones preferentes, la sílice pirógena utilizada en el presente documento tiene un área superficial, medida por adsorción de nitrógeno (ASTM D1993), no superior a 150 m²/g, por ejemplo, no superior a 130 m²/g o no superior a 100 m²/g. La segunda interacción es la que se produce entre la matriz líquida y la superficie de sílice. En los sistemas de polioles hidrófilos, se espera que las sílices tratadas superficialmente que son altamente hidrófobas y tienen baja afinidad por el poliol tengan fuertes interacciones partícula-partícula y promuevan un alto límite elástico. En cambio, las sílices sin tratamiento superficial se dispersan bien en líquidos tales como el agua o el metanol y no modifican significativamente la viscosidad. De este modo, en formulaciones complejas, la modificación cuidadosa de la superficie de la sílice puede tener efectos dramáticos en la reología del sistema.

Tal como se produce, la sílice pirógena es hidrófila, con múltiples grupos Si-OH en la superficie. Estos grupos silanol pueden interactuar con los alcoholes por medio de enlaces de hidrógeno y con los grupos oxialquileo de los poliéteres mediante interacciones ácido-base. Por lo tanto, se espera que la sílice no tratada tenga un efecto pequeño en la viscosidad del poliol. Sin embargo, los grupos hidroxilo de la sílice pueden competir con los grupos hidroxilo del poliol en la polimerización. La hidrofobización de la sílice encapsula una parte de los grupos silanol. Sin embargo, la hidrofobización también modifica las interacciones interfaciales entre la sílice y tanto la formulación prepolimérica como el polímero final, cambiando potencialmente el comportamiento de viscosidad de la formulación prepolimérica y/o las propiedades mecánicas de la espuma flexible de poliuretano. Además, el tratamiento hidrofobizante preferentemente no interfiere con la reacción de polimerización.

Se ha descubierto inesperadamente que la hidrofobización de la sílice pirógena con un agente que deja grupos alquilsililo cortos en la superficie reduce la competencia de la sílice con el poliol polimérico sin aumentar indeseablemente la viscosidad. Por el contrario, los tratamientos superficiales con cadenas alquílicas o siloxílicas más grandes en la superficie son demasiado hidrófobos y afectarán negativamente al desarrollo de la espuma. Los tratamientos superficiales preferentes dejan grupos alquilsililo C1-C3 en la superficie, por ejemplo, grupos trimetilsililo, dimetilsililo, etilsililo o metiletilsililo. El grupo sililo puede estar unido a la superficie de la sílice pirógena por uno, dos o tres enlaces de siloxano o puede estar unido a uno o dos grupos alquilsilano adyacentes mediante un enlace de siloxano.

De este modo, la sílice pirógena puede hidrofobizarse con un silazano tal como el hexametil disilazano o un alquilsilano tal como el dimetildiclorosilano, el metiltrimetoxisilano, el metiltriclorosilano, el metiltrimetoxisilano, el metiltrietoxisilano, el dimetildietoxisilano, el dimetildietoxisilano, trimetildiclorosilano, trimetilmtoxosilano, trimetiletoxosilano, etiltrietoxisilano, etiltriclorosilano, etiltrimetoxisilano, propiltriclorosilano, propiltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, etilmetildiclorosilano y otros alquilsilanos lineales y ramificados C1-C3.

La elevada área superficial y la estructura ramificada de la sílice pirógena también mejoran sus interacciones superficiales con la matriz polimérica circundante. Esta interacción permite a la sílice reforzar la espuma de polímero con mayor eficacia que las sílices sol-gel o precipitadas. Por lo tanto, es deseable que la sílice tenga suficiente área superficial, por ejemplo, al menos 50 o 60 m²/g, para proporcionar refuerzo.

Los componentes del poliuretano pueden combinarse y polimerizarse por medio de cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Preferentemente, la sílice pirógena se dispersa en poliol de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, que pueden combinarse a continuación con uno o más componentes no isocianatos restantes del poliuretano antes de combinarse con el polisocianato y polimerizarse. La espuma de poliuretano puede ser una espuma de subida libre, en la que la polimerización se produce en un recipiente abierto a la presión atmosférica, o una espuma moldeada, en la que la polimerización se produce en un molde cerrado. Al cerrar el molde después de cargar en él el material sin polimerizar, se crea un espacio restringido para la expansión de la espuma de poliuretano. De este modo, la densidad de la espuma puede controlarse en parte variando la cantidad de material en el molde cerrado, mientras que la densidad de una espuma de subida libre puede controlarse ajustando la formulación para controlar la generación de dióxido de carbono y las tasas relativas de polimerización y formación de dióxido de carbono. Las densidades típicas de la espuma de subida libre son de 28,83 a 48,06 kg/m³ (1,8 a 3 pcf), mientras que las densidades típicas de la espuma moldeada son de 32,04 a 64,07 kg/m³ (2 a 4 pcf).

Tanto para espumas de subida libre como para espumas moldeadas, el uso de sílice como se describe en la presente memoria proporciona refuerzo a la espuma sin reducir drásticamente la flexibilidad impartida por la estructura de célula abierta de la espuma. Preferentemente, la espuma de poliuretano tiene una resiliencia de al menos el 40%, por ejemplo, del 40% al 70%. Alternativa o adicionalmente, la espuma de poliuretano tiene una compresión en seco no superior al 15%, por ejemplo, del 3% al 15%. Alternativa o adicionalmente, la adición de sílice pirógena como se describe en el presente documento mejora la deflexión de la fuerza de compresión. Por ejemplo, el CFD al 50% medido

por ASTM D3574, Prueba C, puede mejorarse al menos un 30%, por ejemplo, al menos un 50%, al menos un 70%, o de un 30% a un 155%, con respecto a una formulación sin sílice.

La presente invención se aclarará aún más por medio de los siguientes ejemplos, que pretenden ser sólo de naturaleza ejemplar

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1

La sílice pirogénica hidrófoba CAB-O-SIL TG-6110, con una superficie BET de 85 m²/g y grupos trimetilsililo en la superficie, (Cabot Corporation) se dispersó en Pluracol 2090 poliéter poliol triol (BASF) para formar una dispersión al 15 % en peso. Las dispersiones de sílice se produjeron en lotes de 350 g mediante el uso de una mezcladora SpeedMixer (Flackteck, Landrum, SC) seguida de una mezcladora plenaria (PC Laborsystem Labotop). El poliol se pesó en un recipiente de plástico de 600 g y se fue añadiendo sílice por etapas hasta que se incorporó todo el material. A continuación, el material se mezcló a 2350 rpm durante 5 minutos y se enfrió a temperatura ambiente. Esta secuencia de mezcla se repitió tres veces más durante un total de 20 minutos para garantizar una mezcla completa. Se combinaron dos lotes y se desairearon en la mezcladora plenaria a 1 bar de vacío durante 15 minutos. Una cantidad apropiada de la dispersión y el poliol Pluracol 2090 adicional se cargaron en un vaso de polietileno de 400 mL como se indica en la Tabla 1-1, junto con componentes adicionales en las cantidades indicadas en la Tabla 1-2, para preparar formulaciones de componentes de poliol que tuvieran 0%, 2%, 4%, 6%, 8% y 10% de sílice pirogénica por peso total del componente de poliol. La dispersión de sílice-poliol se empleó como sustituto de una cantidad igual de poliol puro en una base de masa para lograr la concentración deseada de sílice pirogénica en el componente de poliol. Se preparó un componente de poliol de control sin sílice con 97 g de poliol Pluracol 2090 y materias primas adicionales en las cantidades indicadas en la Tabla 1-2. El componente poliol se combinó con poliisocianato (poliisocianato Suprasec 7007; Huntsman) en las cantidades indicadas en la Tabla 1-3 (índice de isocianato = 90) en un vaso de polietileno de tres vertidos de 400 mL durante 7 s utilizando un mezclador de alto par (CRAFSTMAN 10-Inch Drill Press, Model No. 137.219000) a 3.100 rpm a temperatura ambiente y después se transfirió a una caja forrada de polietileno (6" x 6" x 3"; 15,24 x 15,24 x 7,62 cm). Una vez finalizada la subida de la espuma, todas las espumas se introdujeron en un horno de circulación de aire precalentado a 70 °C durante 30 minutos para completar el curado. Se prepararon tres muestras para cada formulación.

Tabla 1-1

Ejemplo	1C (sin sílice)	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
sílice pirogénica en el componente poliol	0	2	4	6	8	10
Cantidad de dispersión (g)	0	14,2	28,36	42,54	56,71	70,89
Pluracol 2090 adicional (g)	97	82,8	68,64	54,46	40,29	26,11
Agua añadida (g)	3,45	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44

Tabla 1-2

Materia prima	Fuente	Cantidad (g)
Lumulse POE 26 glicerina etoxilada (poliol)	Lambent	3
Tegostab B 4690 poliéter/aceite de silicona (tensioactivo)	Evonik	1
Dabco 33LV trietilendiamina en dipropilenglicol (catalizador)	Productos del aire	0,8
Dietanolamina LF 85% (extensor de cadena/reticulante catalíticamente activo)	Huntsman	1
Toyocat ET bis(2-dimetilaminoetil) éter (catalizador)	TOSOH	0,1
Agua total		3,6*
*El agua total incluye el agua residual de otros componentes y el agua añadida de la Tabla 1-1		

30

Tabla 1-3

Ejemplo	1C (sin sílice)	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
---------	-----------------	-----	-----	-----	-----	-----

Masa total del componente polioliol (g)	106,35	106,34	106,34	106,34	106,34	106,34
Cantidad de isocianato (g)	61,74	61,60	61,45	61,31	61,16	61,01

Las espumas rectangulares se caracterizaron por la densidad de la espuma (ASTM D3574, Prueba A), resiliencia mediante rebote de bola (ASTM D3574, Prueba H), resistencia a la tracción a la rotura (ASTM D3574, Prueba E), alargamiento a la rotura (ASTM D3574, Prueba E), desviación de la fuerza de compresión al 25%, 50% y 65% (ASTM D3574, Prueba C), resistencia al desgarro (ASTM D-624, Prueba C) y tamaño medio de las células (ASTM D3576).

- 5 La estructura celular aparente de las espumas con 2% y 4% de sílice pirógena basada en el componente total de polioliol (1,3% y 2,5% basada en el peso total de la espuma, respectivamente) era uniforme y el tamaño celular no se vio afectado significativamente por la sílice pirógena en comparación con la espuma de referencia (Tabla 1-4). Sin embargo, las espumas con un 6% de sílice pirógena basada en el componente total de polioliol (3,8% basado en el peso total de la espuma) presentaban una estructura celular ligeramente gruesa. La estructura celular se hizo más gruesa con el aumento de la cantidad de sílice pirógena en la formulación.

Tabla 1-4

Propiedad	Ejemplo Comp (sin sílice)	Ejemplo 1-1 (2% de sílice en el componente polioliol)	Ejemplo 1-2 (4% de sílice en el componente polioliol)
Estructura celular aparente	Uniforme	Uniforme	Uniforme
Densidad	2,44 ± 0,03	2,37 ± 0	2,50 ± 0,02
Resistencia al rebote del balón	60 ± 1	58 ± 1	58 ± 1
Resistencia a la rotura por tracción (ensayo E), [psi]	15,8 ± 1,3	16,8 ± 1,2	16,0 ± 1,1
	108,9 ± 9,0	115,8 ± 8,3	110,3 ± 7,6
[KPa]			
Alargamiento a la rotura (Prueba E), %	123 ± 8	125 ± 9	117 ± 6
Resistencia al desgarro (DieC), [lbf/pulg]	3,06 ± 0,26	3,90 ± 0,32	4,17 ± 0,38
[N/cm]	5,36 ± 0,46	6,83 ± 0,56	7,30 ± 0,67
CFD @ 25% (Prueba C), kPa	1,19 ± 0,06	1,38 ± 0,10	1,64 ± 0,08
CFD @ 50% (Prueba C), kPa	2,36 ± 0,12	2,75 ± 0,14	3,09 ± 0,17
CFD @ 65% (Prueba C), kPa	5,18 ± 0,45	5,57 ± 0,44	6,32 ± 0,46
Tamaño de la célula, mm	1,06 ± 0,08	0,94 ± 0,08	0,93 ± 0,08

- 15 La densidad, resiliencia, resistencia a la tracción y elongación no se vieron afectadas significativamente por la introducción de 1,3% y 2,5% de sílice pirógena basada en el peso total de la espuma (Tabla 1-4). Sin embargo, los valores de resistencia al desgarro y deflexión de la fuerza de compresión (CFD) aumentaron significativamente con la introducción de cantidades tan pequeñas de sílice pirógena (Tabla 1-4).

- 20 Se observó desgasificación durante la subida de la espuma de espumas producidas con 3,8%, 5,1% y 6,4% de sílice pirógena basada en el peso total de la espuma (empleando componentes de polioliol con 6%, 8% y 10% de sílice pirógena). La estructura celular también era más gruesa. La hipótesis es que esto se debe a los efectos de apertura celular de la sílice pirógena. Sin embargo, estas muestras mostraron un CFD al 50% de 3,29 ± 0,21, 3,86 ± 0,20 y 4,21 ± 0,46 respectivamente, lo que indica que la sílice sigue reforzando la espuma.

Ejemplo 2

- 25 A fin de optimizar la estructura celular, se prepararon espumas adicionales mediante el uso de un componente de polioliol con un 10% de sílice pirógena mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente y la formulación establecida en la Tabla 2-1 a continuación, en la que se ajustó la concentración de tensioactivo (tensioactivo Tegostab B 4690) y polioliol de apertura celular (polioliol Lumulse POE 26) y se añadió carbonato de propileno (carbonato cíclico de

1,2 propanodiol 99,7%, Sigma-Aldrich) al componente de polioliol de algunas formulaciones para disminuir la viscosidad. Alrededor de la mitad del componente polioliol (cantidades indicadas en la Tabla 2-1) se combinó con suficiente isocianato para un índice de isocianato de 90 en un vaso de polietileno de tres bocas de 400 mL (cantidad exacta en la Tabla 2-1), se mezcló durante 7 s como se describe en el Ejemplo 1, se vertió en un vaso de polietileno de tres bocas de 1000 mL y se dejó subir libremente.

Tabla 2-1

Composición del componente de polioliol(g)		Ej. 2-1	Ej. 2-2	Ej. 2-3	Ej. 2-4	Ej. 2-5	Ej. 2-6	Ej. 2-7
dispersión de sílice pirógena al 10		70,89	71,3	70,2	68,9	72,2	70,9	70,2
Pluracol 2090		26,11	25,7	26,8	28,1	24,8	26,1	26,8
Carbonato de propileno		0	0	0	0	2	2	2
Lumulse POE 26		3	3	2	0	3	1	0
Tegostab B 4690		1	1,6	1	1	1	1	1
Dabco 33LV		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Dietanolamina LF 85		1	1	1	1	1	1	1
Toyocat ET		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua añadida*		3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44
Composición del sistema PU (g)								
Componente de polioliol	53,17	53,47	52,67	51,67	54,17	53,17	52,67	
Suprasec 7007	30,51	30,54	30,36	30,06	30,50	30,20	30,05	
Estructura celular	Grueso	Grueso	Ligeramente gruesa	Fino	Ligeramente gruesa	Fino	Muy bien	
*Agua añadida más agua residual = 3,6 g								

Como se muestra en la Tabla 2-1, la estructura celular no mejoró al aumentar la concentración de tensioactivo (Ejemplos 2-1 y 2-2). Sin embargo, la estructura celular mejoró significativamente cuando se disminuyó la cantidad de polioliol de apertura celular (Ejemplos 2-3 y 2-4). La viscosidad también puede influir en el proceso de espumado: la adición de carbonato de propileno también redujo la tosquedad de la estructura celular, especialmente en combinación con cantidades reducidas de polioliol de apertura celular (Ejemplos 2-5, 2-6, 2-7).

Ejemplo 3

Se produjeron espumas de poliuretano de célula abierta con componentes de polioliol que tenían 0% (comparativo), 6%, 8%, y 10% de sílice pirógena CAB-O-SIL TG-6110 en la formulación de componente de polioliol indicada en la Tabla 3-1 a continuación (similar al Ejemplo 2-6), combinada con isocianato en la cantidad indicada a continuación mediante el uso del procedimiento descrito en el Ejemplo 1 (índice de isocianato de 90) y dispensada en una caja revestida de polietileno de 6 "x6 "x3" y dejada subir libremente como se describe en el Ejemplo 1. Las espumas resultantes tenían 0%, 3,8%, 5,1% y 6,4% de sílice pirógena. La estructura celular de todas las espumas era uniforme. Se prepararon tres muestras para cada formulación.

Tabla 3-1

Componente (g)	Ejemplo 3-Comp	Ejemplo 3-1	Ejemplo 3-2	Ejemplo 3-3
Dispersión de sílice-polioliol	0	42,15	56,2	70,2
Pluracol 2090	97	54,85	40,8	26,8
Carbonato de propileno	0	2	2	2

Lumulse POE26	3	0	0	0
Tegostab B 4690	1	1	1	1
Dabco 33LV	0,8	0,8	0,8	0,8
Dietanolamina LF 85	1	1	1	1
Toyocat ET	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua añadida*	3,45	3,44	3,44	3,44
* El agua añadida más el agua residual equivale a 3,6 del agua total.				
Isocianato Suprasec 7007	61,74	60,39	60,24	60,10

Los resultados de las mediciones del tamaño celular y de los ensayos mecánicos (realizados como se describe en el Ejemplo 1) se proporcionan en la Tabla 3-2. El tamaño de celda de la espuma con 3,8% de sílice pirógena era significativamente menor que el de la espuma comparativa. El tamaño de las células aumentó con la carga de sílice pirógena, pero fue sistemáticamente menor que el de la espuma comparativa. La resiliencia y el alargamiento a la rotura disminuyeron al aumentar la cantidad de FS en la formulación. Los valores de resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y CFD de las espumas preparadas con FS fueron significativamente superiores en comparación con la espuma de referencia a la misma densidad.

Tabla 3-2

Propiedades	Ejemplo 3-Comp	Ejemplo 3-1	Ejemplo 3-2	Ejemplo 3-3
Densidad, [pcf]	2,44 ± 0,03	2,41 ± 0,03	2,38 ± 0,02	2,43 ± 0,04
[kg/m ³]	39,08 ± 0,48	38,60 ± 0,48	38,13 ± 0,32	38,93 ± 0,64
Resistencia por medio de rebote del balón, %	60 ± 1	49 ± 1	49 ± 1	47 ± 1
Resistencia a la rotura por tracción, [psi]	15,8 ± 1,3	18,8 ± 1,4	21,0 ± 1,4	17,0 ± 0,8
[KPa]	108,9 ± 9,0	129,6 ± 9,7	144,8 ± 9,7	117,2 ± 9,0
Alargamiento a la rotura, %	123 ± 8	120 ± 8	113 ± 7	98 ± 7
Resistencia al desgarro, [lbf/in]	3,06 ± 0,26	4,24 ± 0,25	3,92 ± 0,25	4,04 ± 0,13
[N/cm]	5,36 ± 0,46	7,42 ± 0,44	6,86 ± 0,44	7,07 ± 0,23
CFD @ 25%, kPa	1,19 ± 0,06	2,20 ± 0,12	2,56 ± 0,16	2,95 ± 0,23
CFD @ 50%, kPa	2,36 ± 0,12	4,13 ± 0,29	4,70 ± 0,30	5,53 ± 0,45
CFD @ 65%, kPa	5,18 ± 0,45	8,10 ± 0,58	8,40 ± 0,76	9,97 ± 0,56
Tamaño de la célula, mm	1,06 ± 0,08	0,78 ± 0,07	0,94 ± 0,06	0,92 ± 0,08

Ejemplo 4

Un componente de poliol sin sílice (comparativo) y componentes de poliol que contienen 2%, 4%, 6%, 8% y 10% de sílice pirógena de acuerdo con la formulación del Ejemplo 1 se sellaron y envejecieron a temperatura ambiente en un armario cerrado. Al cabo de dos semanas, el componente de poliol con un 2% de sílice pirógena era un líquido espeso y sólo fluía lentamente, mientras que las muestras restantes con concentraciones más altas de sílice pirógena tenían un aspecto pastoso y no fluían cuando se les daba la vuelta. En cambio, la composición de referencia permaneció fluida.

Se prepararon formulaciones adicionales de componentes de poliol con 10% de sílice pirógena como se muestra en la Tabla 4-1 a continuación; también se muestra la viscosidad de estas formulaciones después de envejecer a temperatura ambiente durante varios tiempos (las flechas indican que la viscosidad seguía aumentando cuando se realizó la medición). La viscosidad se midió en un viscosímetro Brookfield, modelo LVF, de acuerdo con la norma ASTM D-4878.

Tabla 4-1

Componente (g)	Ejemplo 4-1	Ejemplo 4-2	Ejemplo 4-3	Ejemplo 4-4	Ejemplo 4-5	Ejemplo 4-6
Sílice pirogénica - dispersión de poliol	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89
Pluracol 2090	26,11	26,11	26,11	26,11	26,11	26,11
Lumulse POE26	3	3	3	3	3	3
Tegostab B 4690	1	1	1	1	1	1
Dabco 33LV	0,8	0,8	0	0	0,8	0
Dietanolamina LF 85	1	0	0	1	0	0
Trietanolamina	0	0	0	0	1	1
Toyocat ET	0,1	0,1	0	0	0,1	0
Agua añadida	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44
Viscosidad (mPa-s)						
Inicial	5,530	5,750	5,580	6,620	6,340	6,200
1 día	9,960	7,800	5,570	9,000	8,400	6,480
2 días	25,500	7,840	5,500	27,350	10,180	6,480
3 días	pegar	9,440	5,490	pegar	12,120	
5 días	pegar	-	-	pegar	-	6,730
6 días	pegar	19,500 ↑	5,400	pegar	21,700 ↑	6,740

La viscosidad del componente de poliol que se preparó sin catalizador Dabco 33LV y sin ninguna dietanolamina (DEA) no cambió con el tiempo (Ejemplo 4-3). La viscosidad de los componentes de poliol que contenían uno de estos dos productos (Dabco 33LV o DEA) aumentó con el tiempo (Ejemplos 4-2 y 4-4). El componente poliol preparado con DEA y sin Dabco 33LV tenía consistencia de pasta después de sólo tres días. El componente poliol preparado con Dabco 33LV y sin DEA cambió a un líquido muy viscoso al cabo de 6 días.

La viscosidad del componente de poliol preparado con trietanolamina (TEOA) en lugar de DEA y también sin Dabco 33LV sólo cambió ligeramente, si es que lo hizo, tras el almacenamiento durante seis días (Ejemplo 4-6). El cambio en la viscosidad del componente de poliol preparado con TEOA y Dabco 33LV fue comparable al del componente de poliol preparado con Dabco 33LV sin ningún extensor de cadena de amina (Ejemplos 4-2 y 4-5). Estos resultados indican claramente que la sílice pirógena interactúa más con las aminas secundarias que con las terciarias. Además, el uso de extensores de cadena de amina o reticulantes puede no ser necesario en los sistemas de PU de célula abierta que emplean sílice pirógena.

Ejemplo 5

La sílice pirogénica hidrófoba CAB-O-SIL TG-6110 (Cabot Corporation) se dispersó en Pluracol 2090 poliéter triol (BASF) como se ha descrito anteriormente para formar una dispersión del 15 % en peso. La dispersión se combinó con componentes adicionales, incluido el poliéter poliol triol con cubierta de óxido de etileno Poly-G 85-29 (Monument Chemical), en las proporciones establecidas en la Tabla 5-1 a continuación para formar el componente poliol. De forma similar al Ejemplo 1, la dispersión de sílice-poliol se empleó como sustituto de una cantidad igual de poliol puro en una base de masa para preparar componentes de poliol con concentraciones de sílice del 0%, 2%, 4%, 6%, 8% y 10%. Un total de 223,34 g del componente poliol se combinó con 131,52 g de poliisocianato Suprasec 7007 (para conseguir un índice de isocianato de 90) en un vaso de polietileno de tres vertidos de 1000 mL durante 7 s mediante el uso de un mezclador de alto par (CRAFSTMAN 10-Inch Drill Press, Model No. 137.219000) a 3.100 rpm a temperatura ambiente y luego, antes de que la mezcla líquida se enturbiara y comenzara a expandirse, se vertió en un molde de aluminio de 30 cm x 30 cm x 5 cm (12" x 12" x 2") precalentado a 70 °C. Tras el vertido, se cerró el molde y se dejó curar la espuma durante 260 s antes de abrir el molde y desmoldar la espuma. Todas las espumas moldeadas se envejecieron en atmósfera ambiente durante al menos una semana antes del ensayo. Las almohadillas de espuma se rompieron a mano (es decir, se comprimieron manualmente para abrir las ventanas de las celdas) inmediatamente

- 5 después del desmoldeo. Además de las pruebas descritas en el Ejemplo 1, las espumas se caracterizaron por medio de las siguientes pruebas de acuerdo con ASTM D-3574: deformación constante en seco a compresión (Prueba D), deformación en húmedo a compresión (Prueba D con Prueba L - envejecimiento por calor húmedo), pérdida de carga por envejecimiento en húmedo (CFD) (Prueba C con Prueba L - envejecimiento por calor húmedo; 22h @ 50°C y 95% de humedad relativa y también Prueba C con Prueba J₂ - envejecimiento en autoclave de vapor; 5 h @ 120°C). Las espumas moldeadas también se evaluaron para CFD al 25%, 50% y 65% de deflexión como se describe en el Ejemplo 1, pero con un tiempo de permanencia de 60s. Se midieron dos muestras de espuma con cada formulación.

Tabla 5-1

Componente (g)	5-Comp	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
% en peso de sílice pirógena en el componente de polioli	0	2	4	6	8	10
% en peso de sílice pirógena en la espuma	0	1,3	2,5	3,8	5,1	6,3
Dispersión de sílice pirogénica	0	14,2	28,36	42,15	56,2	71,48
Poly-G 85-29	97	82,8	68,64	54,85	40,8	25,52
Lumulse POE 26	3	3	3	0	0	0
Carbonato de propileno	0	0	0	2	2	4
Tegostab B 4690	1	1	1	1	1	1
Dabco 33LV	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Dietanolamina LF 85	1	1	1	1	1	1
Toyocat ET	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua añadida*	3,45	3,42	3,39	3,37	3,34	3,31
* El agua añadida más el agua residual equivale a 3,6 del agua total.						

- 10 Las espumas moldeadas preparadas con 0%, 1,3%, 2,5%, 3,8% de FS basado en el peso total de la espuma (0%, 2%, 4%, y 6% de FS basado en los componentes totales de polioli, respectivamente) mostraron una superficie uniforme (piel) y una estructura celular aparente uniforme. Se observaron algunas imperfecciones en la piel en las espumas preparadas con un 5,1% y un 6,3% de sílice pirógena sobre el peso total de la espuma (8% y 10% de FS sobre el total de componentes de polioli, respectivamente). Sin embargo, la estructura celular de estas espumas era uniforme independientemente de las ligeras imperfecciones de la piel. Las propiedades mecánicas de las espumas resultantes se enumeran en la Tabla 5-2. La resiliencia de las espumas moldeadas disminuyó con el aumento de las concentraciones de sílice pirógena.
- 15

Tabla 5-2

Ejemplo	5-Comp	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
Densidad del núcleo, [pcf] [kg/m ³]	3,52±0,03 56,39±0,48	3,52±0,06 56,39±0,96	3,52±0,05 56,39±0,80	3,51±0,04 56,23±0,64	3,44±0,06 55,11±0,96	3,49±0,05 55,91±0,80
Resistencia por medio de rebote del balón, %	53 ± 1	54 ± 1	50 ± 2	45 ± 2	45 ± 1	41 ± 1
Resistencia a la rotura por tracción, [psi] [KPa]	23,6 ± 1,1 162,7 ± 7,6	23,3 ± 2,0 160,7 ± 13,8	23,4 ± 1,2 161,3 ± 8,3	24,2 ± 1,2 166,9 ± 8,3	23,4 ± 1,7 161,3 ± 11,7	26,1 ± 1,5 180,0 ± 10,3
Alargamiento a la rotura, %	109 ± 9	109 ± 8	114 ± 10	103 ± 9	96 ± 6	96 ± 8
Resistencia al desgarro, [lbf/in] [N/cm]	5,35±0,34 9,36 ± 0,60	4,56±0,12 7,98 ± 0,21	4,75±0,34 8,31 ± 0,60	4,91±0,27 8,59 ± 0,47	5,94±0,32 10,40±0,56	5,14±0,26 9,00 ± 0,46
CFD @ 25%, kPa	4,80±0,16	5,68±0,15	6,16±0,15	8,33±0,52	9,34±0,81	8,61±0,30
CFD @ 50%, kPa	7,31±0,23	9,02±0,33	9,81±0,23	12,83±0,74	15,74±1,27	12,63±0,65

CFD @ 65%, kPa	12,61±0,67	15,47±0,91	16,22±0,36	21,82±1,67	23,61±1,85	17,98±2,61
CFD @ 50% de deflexión para 60s, kPa	6,09±0,20	7,08±0,29	7,95±0,22	9,68±0,27	11,03±0,86	10,85±0,83
%Cambio de CFD al 50% de deflexión para 60s - Envejecimiento por calor húmedo	-18,1	-5,7	-5,5	-17,2	8,6	12,3
%Cambio de CFD al 50% de deflexión para 60s - Envejecimiento en autoclave de vapor	22,6	24,1	31,2	11,8	13,0	2,1
Compresión en seco @ 70°C, 50% Deflección (Ct), %	6,30±0,27	5,49±0,34	6,95±0,17	11,63±0,79	9,07±0,30	13,90±0,36
Compresión en húmedo @ 50°C, 50% Deflección (Ct), %	11,36±0,35	12,67±0,55	12,35±0,75	18,91±0,70	23,26±0,57	24,54±0,65

Ejemplo 6

Se prepararon dispersiones al 15% de sílices CAB-O-SIL TG-6110 (Ejemplos 6-x) y CT1221 (Ejemplos 6-Cx) (Cabot Corporation; la sílice CT1221 tiene una superficie BET de 180-250^{m2/g} y grupos trimetilsililo en la superficie) en triol con base de glicerina y óxido de etileno Jeffol G 31-28 (Huntsman) como se describe en el Ejemplo 1. Los componentes de poliol se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 mediante el uso de las formulaciones que figuran en la Tabla 6-1 (incluyendo poliéter poliol Voranol-Voractiv 6340 (Dow), catalizador de soplado Dabco NE300 (Evonik), catalizador gelificante Dabco NE1091 (Evonik), tensioactivo Dabco DC193 (Evonik), carbonato de propileno (véase el Ejemplo 2) y dietanolamina LF 85% (Webb Chemical)). El componente de poliol se combinó con isocianato Lupranate T80 (mezcla de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, Huntsman) en la cantidad especificada en la Tabla 6-2 (índice de isocianato de 90) y se moldeó en cajas revestidas de polietileno como se describe en el Ejemplo 1 ("Espumas de subida libre"). Las espumas de subida libre se prepararon por duplicado. Las formulaciones de poliuretano especificadas en la Tabla 6-2 se escalaron 250% para el Ejemplo 6-C1 y 257% para los Ejemplos 6-1 y 6-2 para preparar espumas moldeadas de acuerdo con los procedimientos expuestos en el Ejemplo 5. Las espumas moldeadas se prepararon por duplicado. Las espumas se evaluaron según lo expuesto anteriormente.

Tabla 6-1a

Componente (g)	Ejemplo (sílice en componente de poliol/formulación final (% en peso))			
	Ejemplo 6-C1 (sin sílice)	Ejemplo 6-1 (sílice TG-6110; 6/3,8)	Ejemplo 6-2 (sílice TG-6110, 8/5,1)	Ejemplo 6-C2 (CT-1221 sílice, 6/3,8)
Jeffol G 31-28	65	30	19	30
Voronol-Voractiv 6340	35	35	35	35
Dispersión de sílice pirogénica	0	35	46	35
Tegostab B4690	1	1	1	1
Dietanolamina	1	1	1	1
Dabco NE300	0,26	0,26	0,26	0,26
Dabco NE1091	1,40	1,40	1,40	1,40
Agua añadida*	2,80	2,80	2,80	2,80
Aspecto de espuma libre	Textura fina y uniforme	Textura fina y uniforme	Textura fina y uniforme	Colapso a 71-74 s
*Agua añadida = agua total en la formulación				

Tabla 6-1b

Componente (g)	Ejemplo (CT-1221 Sílice en componente de poliol/Fórmula final (% en peso))				
	6-C3 (6/3,8)	6-C4 (6/3,8)	6-C5 (6/3,8)	6-C6 (6/3,8)	6-C7 (4/1,9)
Jeffol G 31-28	30	30	30	30	47,5
Voronol-Voractiv 6340	35	35	35	35	35
Dispersión de sílice pirogénica	35	35	35	35	17,5
Tegostab B4690	1,5	0,7	0,85	1	1
Dabco DC 193	-	0,3	0,15	-	
Carbonato de propileno	-	-	-	2	
Dietanolamina	1	1	1	1	1
Dabco NE300	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Dabco NE1091	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Agua añadida*	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
Aspecto de espuma libre	Colapso a 75 s	División horizontal en el centro	Colapso a 81 s	Colapso a 75 s	Caída lenta tras una subida completa
*Agua añadida = agua total en la formulación					

Tabla 6-2

Ejemplo No.	Cantidad de componente de poliol (g)	Cantidad de isocianato Lupranate T80	Aspecto libre de la espuma
6-C1	106,1	30,63	Uniforme, fino
6-1	106,1	30,43	Uniforme, fino
6-2	106,1	30,36	Uniforme, fino
6-C2	106,1	30,47	Colapso a 71-74 s
6-C3	106,6	30,50	Colapso a 75 s
6-C4	106,1	30,49	División horizontal en el centro
6-C5	106,1	30,48	Colapso a 81 s
6-C6	108,1	30,47	Colapso a 75 s
6-C7	106,1	30,55	Caída lenta tras una subida completa

La Tabla 6-2 demuestra que se prepararon espumas estables con la sílice TG-6110 de menor área superficial. La hipótesis es que las propiedades de apertura celular de la sílice compensan la falta de un poliol de apertura celular en la formulación. Sin embargo, incluso en ausencia de un poliol de apertura celular, las espumas con la sílice CT-1221 de mayor superficie se colapsaron. La estabilidad de la espuma no mejoró con un cambio en la concentración de tensioactivo, la sustitución parcial del dispersante Tegostab por un dispersante alternativo, el tensioactivo Dabco DC 193, la adición de carbonato de propileno o la reducción de la concentración de sílice.

Además de las pruebas descritas anteriormente, las espumas fueron caracterizadas para la pérdida de histéresis de acuerdo con ASTM D-3574 (Procedimiento B - Pérdida de histéresis CFD). La Tabla 6-3 muestra las propiedades

mecánicas y de otro tipo de las espumas moldeadas que contienen sílice TG-6110 frente a un control sin sílice. La introducción de sílice TG-6110 aumentó la CFD y no afectó significativamente a la resiliencia en las espumas de subida libre. En las espumas moldeadas, la introducción de sílice TG-6110 aumentó la CFD y la resistencia al desgarro, pero no afectó significativamente a la resistencia a la tracción.

5

Tabla 6-3

Propiedad	Ejemplo (sílice en componente de polioli/formulación final (% en peso))		
	Ejemplo 6-C1 (sin sílice)	Ejemplo 6-1 (sílice TG-6110, 6/3.8)	Ejemplo 6-2 (sílice TG-6110, 8/5,1)
Propiedades de la espuma de subida libre			
Densidad, [pcf]	2,16 +/- 0,05	3,15 ± 0,17	3,27 ± 0,25
[kg/m ³]	34,60 +/- 0,80	50,46 ± 2,72	52,39 ± 4,01
Resistencia, rebote del balón (%)	62,7 +/- 1,8	64,0 ± 1,0	61,7 ± 1,7
CFD al 25% de deflexión (kPa)	0,52 +/- 0,10	1,93 ± 0,12	1,79 ± 0,16
CFD al 50% de deflexión (kPa)	1,27 +/- 0,12	4,23 ± 0,26	4,05 ± 0,38
CFD al 65% de deflexión (kPa)	2,87 +/- 0,21	9,52 ± 0,56	9,22 ± 1,05
Propiedades de la espuma moldeada			
Moldeado Densidad, [pcf]	3,44 ± 0,09	3,45 ± 0,03	3,46 ± 0,09
[kg/m ³]	55,11 ± 1,44	55,27 ± 0,48	55,43 ± 1,44
Resistencia, rebote del balón (piel con piel), %	60,5 ± 2,0	57,1 ± 1,0	56,2 ± 1,4
Resistencia a la tracción, kPa	150,56 ± 13,55	153,36 ± 10,97	148,25 ± 12,17
Resistencia al desgarro, [lbf/in]	4,81 ± 0,35	5,36 ± 0,30	5,44 ± 0,45
[N/cm]	8,42 ± 0,61	9,38 ± 0,53	9,52 ± 0,70
CFD al 25% de deflexión (kPa)	2,54 ± 0,06	3,51 ± 0,09	3,89 ± 0,28
CFD al 50% de deflexión (kPa)	4,06 ± 0,07	5,61 ± 0,17	6,18 ± 0,45
CFD al 65% de deflexión (kPa)	7,46 ± 0,17	10,10 ± 0,27	10,99 ± 0,73
CFD al 50% de deflexión, 60 s de permanencia, kPa	3,55 ± 0,12	4,57 ± 0,19	5,12 ± 0,38
Pérdida por histéresis, en %	42,6 ± 5,3	47,5 ± 2,6	46,0 ± 2,7
Fijación por compresión en seco, 70°C, 50% HR, 50% Deflección (Ct), %	5,0 ± 0,3	5,1 ± 0,3	4,9 ± 0,4
Juego de compresión húmeda, 50°C, 95% HR, 50% Deflección (Ct), %	32,1 ± 2,4	30,6 ± 3,7	34,6 ± 1,6
Envejecido en autoclave Pérdida CFD (%)	8,7 +/- 1,9	-4,6 +/- 0,9	2,4 +/- 1,0

Ejemplo 7

Se prepararon dispersiones al 15% de las sílices CAB-O-SIL TG-6110 y CT 1221 en un triol con base de glicerina y óxido de etileno Jeffol G 31-28 (Huntsman) como se ha descrito anteriormente. Los componentes de polioli con un 6% en peso de sílice se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 mediante el uso de las formulaciones que figuran en la Tabla 7-1 (incluyendo glicerina etoxilada Lumulse POE 26, tensioactivo Tegostab B 4690, reticulante dietanolamina LF 85%, trietilendiamina Dabco 33 LV y éter bis(2-dimetilaminoetil) Toyocat ET). El componente de polioli se combinó con isocianato Suprasec 7007 como se describe en el Ejemplo 1 en la cantidad indicada en la Tabla 7-1 y

10

se moldeó en cajas revestidas de polietileno como se describe en el Ejemplo 1 ("Espumas de subida libre") para formar espumas con un 3,8% en peso de sílice. El aspecto de la espuma se evaluó visualmente.

Tabla 7-1

Componente (g)	Ejemplo 7-C1	Ejemplo 7-1	Ejemplo 7-C2	Ejemplo 7-2	Ejemplo 7-C3
Jeffol G 31-28	97	54,5	54,5	57,5	57,5
15% dispersión de sílice TG-6110	-	42,5	-	42,5	-
15% dispersión de sílice CT-1221	-	-	42,5	-	42,5
Lumulse POE 26	3	3	3	-	-
Tegostab B 4690	1	1	1	1	1
Dietanolamina	1	1	1	1	1
Dabco 33LV	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Toyocat ET	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
*Agua total = agua añadida					
Isocianato Suprasec 7007	62,15	61,74	61,83	61,02	61,10

- 5 La espuma producida sin sílice y las dos espumas producidas con la sílice TG-61 10 de menor área superficial mostraron todas estructuras celulares uniformes y finas. La espuma producida con sílice CT-1221 de mayor superficie y polirol de apertura celular Lumulse POE mostró un colapso parcial de la espuma, mientras que la espuma producida con sílice CT-1221 sin el polirol de apertura celular mostró células gruesas en el núcleo de la espuma.

Ejemplo 8

- 10 La sílice pirogénica (véase la Tabla 8-1, a continuación, todas las sílices de Cabot Corporation) se combinó con el poliéter polirol Voranol 220-046 (Dow) con una carga de 6 % en peso en una mezcladora Speedmixer DAC-150 de Hauschild hasta que se alcanzó una molienda Hegman de 5. La dispersión se evaluó en un reómetro TA Instruments AR2000 a 25 °C mediante el uso de una geometría de placa paralela de 4 cm y una separación de 500 micras. Los datos de viscosidad se muestran en la Figura 1. Los datos muestran que la sílice pirógena tratada con grupos octilsililo o un polímero de siloxano aumenta drásticamente la viscosidad en comparación con las sílices pirógena tratadas con grupos alquilsililo que tienen tres o menos carbonos.
- 15

Tabla 8-1

Grado de sílice	Grupos de superficie	Símbolo de la figura 1
TS-610	Dimetilsilil	*
TS-530	Trimetilsililo	•
TS-382	Octilsilil	▲
TS-720	Polidimetilsiloxano	◆

Ejemplo 9

- 20 Las sílices CAB-O-SIL TG-6110 (círculos) y CT-1221 (triángulos) se combinaron con los polioles Voranol 6340 (símbolos cerrados) y Jeffol G 31-28f (símbolos abiertos) a una carga del 15% como se describe en el Ejemplo 1. La viscosidad se midió como en el Ejemplo 8 y se representó gráficamente frente a la velocidad de cizallamiento. Los resultados se muestran en la Figura 2 y demuestran que la sílice CT-1221 de mayor superficie también provoca un aumento espectacular de la viscosidad.

Ejemplo 10

- 5 Las sílices CAB-O-SIL TG-6110 (círculos) y L90 (triángulos) se combinaron con el poliol Voranol 232-034 (símbolos cerrados) a una carga del 10%, tal como se describe en el Ejemplo 1. La viscosidad se midió como en el Ejemplo 8 y se representó gráficamente frente a la velocidad de cizallamiento. La interacción de la sílice hidrófoba TG-6110 y la sílice hidrófila L90 no tratada con el catalizador de amina se evaluó añadiendo 1 % en peso de trietanolamina a las muestras, mezclando durante 30 s en un SpeedMixer (Flackteck, Landrum, SC), dejando incubarse la muestra durante 30 min a temperatura ambiente y midiendo de nuevo la viscosidad (símbolos abiertos). Los resultados se muestran en la Figura 3 y muestran que la sílice L90 no tratada provoca un aumento espectacular de la viscosidad del poliol. En un sistema de polimerización, este aumento de la viscosidad puede impedir el correcto desarrollo de las burbujas de aire en la espuma.
- 10 La descripción anterior de las realizaciones preferentes de la presente invención se ha presentado con fines ilustrativos y descriptivos. No pretende ser exhaustiva ni limitar la invención a la forma precisa divulgada. Las modificaciones y variaciones son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores o pueden adquirirse a partir de la práctica de la invención. Las realizaciones se han elegido y descrito con el fin de explicar los principios de la invención y su aplicación práctica para permitir a un experto en la materia utilizar la invención en diversas realizaciones y con diversas
- 15 modificaciones que se adapten al uso particular contemplado. Se pretende que el alcance de la invención quede definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de espuma de poliuretano flexible, que comprende:
 - proporcionar una composición de poliol que comprenda al menos un primer poliol, teniendo el primer poliol un peso molecular medio en peso de 3000 a 6000 y una funcionalidad de 2,5 a 3,5, y hasta un 10 % en peso de una sílice pirógena que tenga una superficie de 50 a 150 m²/g, en la que la sílice pirógena tenga grupos alquilsililo C1-C3 en su superficie;
 - combinar la composición de poliol, un poliisocianato con una funcionalidad de 1,8 a 2,5, agua y un catalizador de amina terciaria para formar una composición de prepolímero; y
 - permitir que la composición prepolimérica polimerice para formar una estructura de espuma de célula abierta que tenga una densidad de 28,83 a 64,07 kg/m³ (1,8 a 4 pcf) y una o más de a) una resiliencia, medida por medio de rebote de bola según ASTM D3574, Prueba H, de al menos el 40%, y b) una deformación por compresión en seco no superior al 15%.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato comprende diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (POI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), una mezcla isomérica de diisocianato de difenilmetano, o una mezcla de dos o más de los mismos.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el primer poliol comprende un poliol poliéter o un poliol poliéster.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la composición de poliol comprende además un segundo poliol, teniendo el segundo poliol un peso molecular medio entre 2000 y 10000.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que permitir comprende cargar la composición prepolimérica en un molde que tiene un lado abierto a la atmósfera.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la espuma flexible de poliuretano tiene una densidad de 28,83 a 48,06 kg/m³ (1,8 a 3 pcf).
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que permitir comprende cargar la composición prepolimérica en un molde y cerrar el molde.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la espuma flexible de poliuretano tiene una densidad de 32,04 a 64,07 kg/m³ (2 a 4 pcf).
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el grupo alquilsililo C1-C3 es trimetilsililo o dimetilsililo.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la espuma de poliuretano flexible tiene una deflexión de la fuerza de compresión al 50 %, medida según ASTM D3574, que mejora al menos un 30 %, con respecto a una espuma de poliuretano flexible producida por el mismo procedimiento pero con la sílice sustituida por una parte igual en masa del primer poliol.
11. Una espuma flexible de poliuretano que contiene hasta un 10 % en peso de sílice pirógena con una superficie de 50 a 150 m²/g, en la que la sílice pirógena tiene grupos alquilsilílicos C1-C3 en su superficie. La espuma flexible de poliuretano presenta una resiliencia, medida por medio de rebote de bola según ASTM D3574, Prueba H, de al menos un 40 %, una compresión en seco no superior al 15 %, o ambas.
12. La espuma flexible de poliuretano de la reivindicación 11, en la que el grupo alquilsililo C1-C3 es trimetilsililo o dimetilsililo.
13. La espuma flexible de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en la que la espuma es una espuma moldeada o una espuma de subida libre.
14. La espuma de poliuretano flexible de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en la que el poliuretano comprende un poliuretano poliéter o un poliuretano poliéster.
15. La espuma flexible de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 11-14, que tiene una densidad de 28,83 a 64,07 kg/m³ (1,8 a 4 pcf).
16. La espuma de poliuretano flexible de cualquiera de las reivindicaciones 11-16, que tiene una deflexión de la fuerza de compresión al 50%, medida por ASTM D3574, que es al menos un 30% mayor que una espuma de poliuretano flexible que tiene la misma composición, pero con poliol sustituyendo a la sílice.

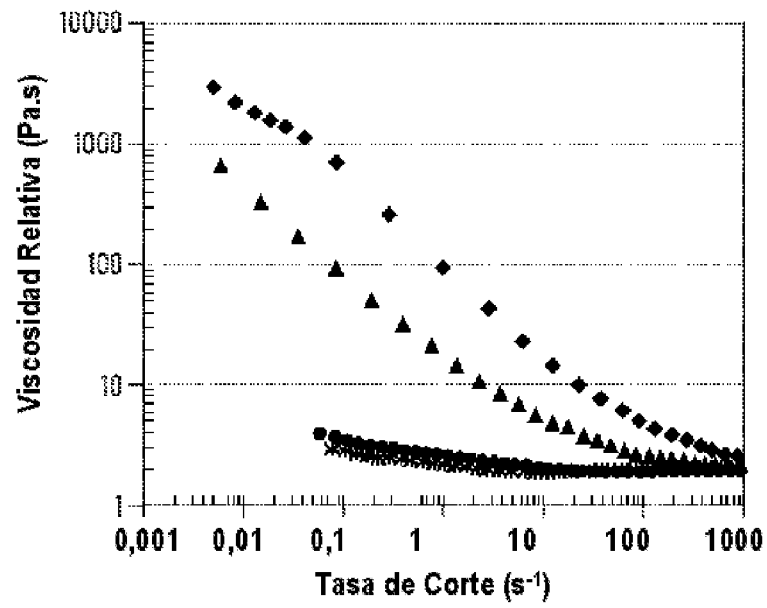


Figura 1

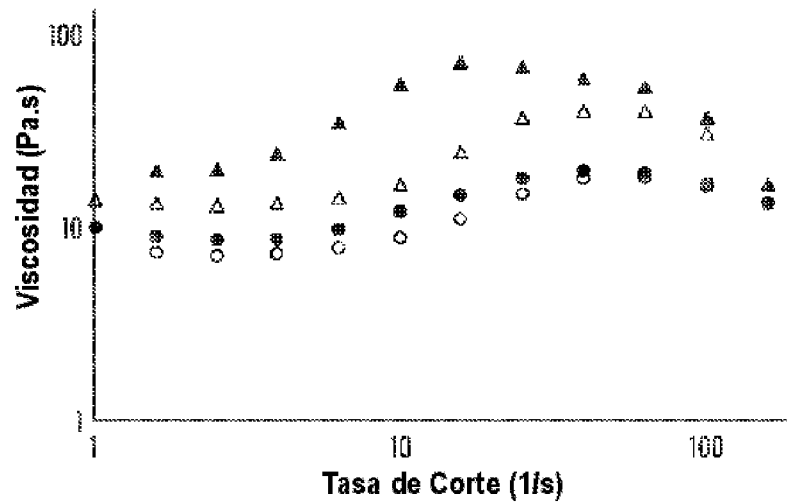


Figura 2

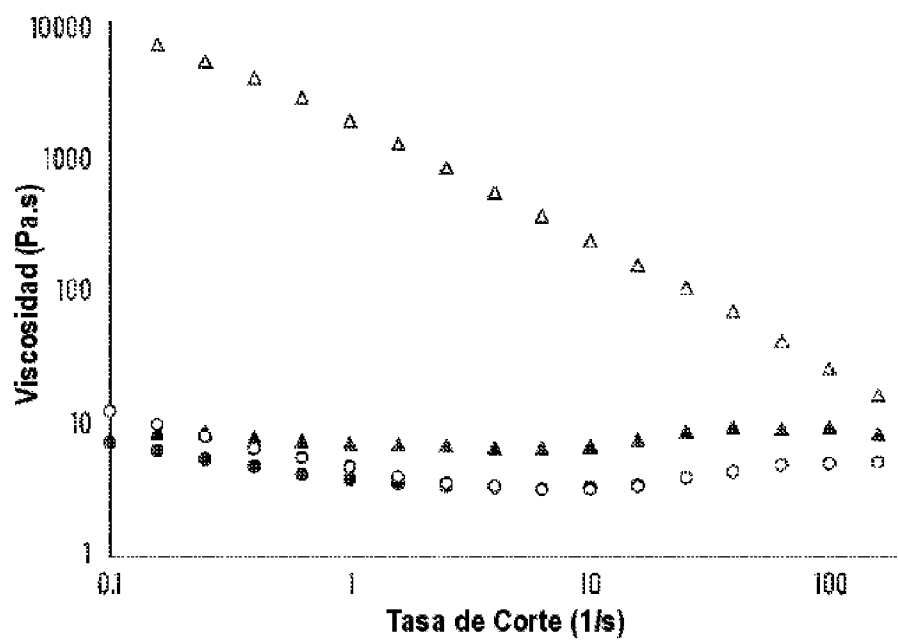


Figura 3