

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 469**

51 Int. Cl.:

C08G 77/16 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2020** **PCT/EP2020/081438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2021** **WO21094239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2020** **E 20800681 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024** **EP 4058494**

54 Título: **Formación en el sitio de espumas flexibles de poliuretano termoplástico de baja densidad**

30 Prioridad:

12.11.2019 EP 19208441

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

03.12.2024

73 Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, TX 77380, US

72 Inventor/es:

VANDENBROECK, JAN;
WOUTTERS, STEVE ANDRE;
GAJENDRAN, RAJESH KUMAR;
DOSSI, MARTINO;
KLEIN, RENE ALEXANDER y
BRENNAN, MARK JOSEPH

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 991 469 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

Formación en el sitio de espumas flexibles de poliuretano termoplástico de baja densidad

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos para formar espumas de poliuretano termoplásticas de baja densidad, más en particular a espumas flexibles termoplásticas que tienen una estructura predominantemente de células abiertas y que tienen preferiblemente propiedades elastoméricas.

La presente invención se refiere a espumas termoplásticas de poliuretano de baja densidad con una estructura predominantemente de células abiertas, un contenido de bloques duros en el intervalo del 15 al 65 %, una densidad aparente $<200 \text{ kg/m}^3$ medida según la norma ISO 845 y propiedades mecánicas mejoradas tales como la resistencia al desgarre.

15 **Antecedentes de la invención**

Las espumas de poliuretano flexibles convencionales con una estructura de célula abierta se producen típicamente usando compuestos reactivos con isocianato con una funcionalidad superior a 2 para mantener la estabilidad durante la espumación y lograr las propiedades mecánicas requeridas. Se sabe que el uso de compuestos reactivos con isocianato con una funcionalidad superior a 2 producirá una matriz de poliuretano reticulado. Además, la mayoría de estas espumas se soplan químicamente con agua, lo que da como resultado bloques duros de urea con una temperatura de degradación inferior o cercana a su temperatura de fundición. Estas dos características de las espumas de poliuretano flexibles convencionales las convierten en materiales termoestables en lugar de termoplásticos, lo que significa que las espumas de poliuretano flexibles convencionales (típicamente sopladadas con agua) no se pueden fundir después de su vida útil ni reciclarse como un material termoplástico. Por lo general, este tipo de espumas de poliuretano flexibles convencionales usualmente se trituran y se unen entre sí para fabricar productos de espuma de baja calidad después de su vida útil.

El documento US-3769245 describe la producción de una espuma de poliuretano termoplástico (TPU) utilizando ácidos dicarboxílicos como agente de soplado (químico). Se obtienen espumas de alta densidad (400 kg/m^3) que tienen una estructura de bloque duro de amida. Los documentos CN105884998 y CN109694494 describen métodos para preparar elastómeros de poliuretano termoplásticos espumados mediante el uso de extrusoras. El documento US-2010124652 describe la producción de poliuretano celular de baja densidad.

El documento CN10592461 describe el poliuretano termoplástico (TPU) que se puede usar para producir espumas de TPU extrudidas de célula cerrada (también denominadas TPU expandido o eTPU) con alta densidad y resistencia al calor. El proceso comienza con gránulos de TPU y la estructura celular se logra mediante un proceso de extrusión de espuma que implica el procesamiento por fundición de los gránulos de TPU. La densidad de la espuma de TPU expandida en CN10592461 está en el intervalo entre 400 y 600 kg/m^3 . Además, la tecnología para producir estos eTPU proporciona espumas de células cerradas, limitando de este modo su aplicación en varios campos. La expansión del TPU para formar eTPU también es un proceso engorroso con varios procesos intermedios que requieren un exceso de energía. Además, las espumas de poliuretano flexibles convencionales de baja densidad (p. ej., con densidades inferiores a 100 kg/m^3) del estado de la técnica con una estructura predominante de células abiertas tienen una resistencia al desgarre bastante baja, típicamente en el intervalo de 150 - 250 N/m .

Para resolver los problemas anteriores, es necesario producir espumas de poliuretano flexibles de baja densidad (inferiores a 200 kg/m^3) que tengan una estructura predominantemente de células abiertas y propiedades mecánicas mejoradas, tales como la resistencia al desgarre, que puedan fundirse y reciclarse después de su vida útil, aumentando de este modo significativamente sus posibilidades de reprocesamiento, reciclaje y campo de aplicación.

Objetivo de la invención

El objetivo final sería lograr una espuma flexible de poliuretano de baja densidad que

- se polimerice y se sople en el sitio, y
- tenga una estructura predominantemente de células abiertas (al menos un 50 % de contenido de células abiertas), y
- que tenga una densidad aparente inferior a 200 kg/m^3 medida según la norma ISO 845, y
- sea reciclable térmicamente (p. ej., mediante extrusión) para obtener un material que tenga una matriz de TPU similar o idéntica a la de los materiales de TPU fabricados mediante procesos de fabricación de TPU del estado de la técnica, y

- reprocesable por fundición después de su vida útil.

Otro objeto de la presente invención es desarrollar un método para fabricar espumas de poliuretano flexibles que tengan una estructura predominantemente de células abiertas y propiedades mecánicas significativamente mejoradas, tales como la resistencia al desgarre, que sean fácilmente reprocesables por fundición y reciclables después de su vida útil (uso).

Definiciones y términos

En el contexto de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

1) **“Valor de NCO” o “valor de isocianato”**, tal como se menciona en la presente descripción, es el porcentaje en peso de los grupos isocianato (NCO) reactivos en un compuesto de isocianato, isocianato modificado o prepolímero de isocianato.

2) El **“índice de isocianato” o “índice de NCO” o “índice”**, tal como se menciona en la presente descripción, es la relación de los equivalentes de NCO a la suma de los equivalentes de los átomos de hidrógeno reactivos con el isocianato presentes en una formulación, expresada como un porcentaje:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100 (\%)}{[\text{hidrógeno activo}]}$$

En otras palabras, el índice de NCO expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para la reacción con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato usada en una formulación.

3) La expresión **“átomos de hidrógeno reactivos con isocianato”**, tal como se usa en la presente descripción con el fin de calcular el índice de isocianato, se refiere al total de átomos de hidrógeno activos en los grupos hidroxilo y amina presentes en las composiciones reactivas; esto significa que, con el fin de calcular el índice de isocianato en el proceso de polimerización real, se considera que un grupo hidroxilo comprende un hidrógeno reactivo, se considera que un grupo amino primario comprende un hidrógeno reactivo y se considera que una molécula de agua comprende dos hidrógenos activos.

4) El término **“funcionalidad nominal promedio”** (o, abreviado, “funcionalidad”) se usa en la presente descripción para indicar el promedio en número de grupos funcionales por molécula en una composición.

5) La expresión **“funcionalidad hidroxilo nominal promedio”** (o, abreviado, “funcionalidad hidroxilo”) se usa en la presente descripción para indicar la funcionalidad promedio en número (número de grupos hidroxilo por molécula) del poliol o composición de poliol, suponiendo que esta es la funcionalidad promedio en número (número de átomos de hidrógeno activos por molécula) del iniciador o iniciadores usados en su preparación, aunque en la práctica frecuentemente será algo menor debido a alguna insaturación terminal.

6) El término **“bloque duro”** se refiere a 100 veces la relación de la cantidad (en partes en peso) de materiales reactivos con poliisocianato e isocianato que tienen un peso molecular inferior a 500 g/mol (en donde no se tienen en cuenta los polioles que tienen un peso molecular superior a 500 g/mol incorporados en los poliisocianatos) con respecto a la cantidad (en partes en peso) de todos los materiales reactivos con poliisocianato y todos los materiales reactivos con isocianato utilizados. El contenido de bloques duros se expresa en %.

7) La palabra **“promedio”** se refiere al promedio en número a menos que se indique lo contrario.

8) **“Líquido”** significa una viscosidad inferior a 10 Pa.s medida según la norma ASTM D445-11a a 20 °C.

9) Como se usa en la presente descripción, el término **“termoplástico”** se usa en su sentido amplio para designar un material caracterizado por un polímero parcialmente cristalino y químicamente no reticulado. En estado sólido, el módulo de almacenamiento (o elástico) (G') de un material termoplástico es superior al módulo de pérdida (o viscoso) (G''). En esta región, pueden mostrar una meseta elástica como el caucho, es decir, G' y G'' mantienen un valor estable con respecto a la temperatura. A temperaturas superiores, las interacciones térmicamente reversibles entre las macromoléculas se vuelven temporalmente ineficaces y las moléculas individuales pueden moverse gradualmente con libertad. Por lo tanto, el material termoplástico se hace gradualmente más viscoso; esto se refleja en una fuerte disminución de G' y G'' con respecto a la temperatura y en un aumento de la relación de G'' a G' hasta que se produce la fundición del material, región donde G'' supera a G' . El comportamiento de este polímero hace que los materiales termoplásticos sean reprocesables a temperaturas elevadas. Por el contrario, el término **“termoestable”** se usa en la presente descripción para designar un material, caracterizado por un polímero reticulado. En estado sólido, un material termoestable muestra un comportamiento reológico similar al de un material termoplástico, G' permanece más alto que G'' y es probable que tenga una meseta elástica como el caucho. A

diferencia de lo que ocurre en los materiales termoplásticos, cuando se calientan las moléculas individuales de un material termoestable se incrustan firmemente en una red tridimensional formada por fuertes enlaces químicos y, por lo tanto, no pueden moverse libremente. Por lo tanto, el material puede ablandarse hasta cierto punto, pero no se derrite, es decir, G' y G'' disminuyen ligeramente con la temperatura, pero las pendientes no cambian significativamente. Los enlaces químicos de los materiales termoestables permanecen estables mientras la temperatura sube demasiado y el material comienza a degradarse. Por lo tanto, los materiales termoestables típicamente se degradan antes de fundirse, lo que prácticamente no les otorga capacidad de reprocesamiento a la temperatura de fundición.

10) Como se usa en la presente descripción, el término **“espuma flexible”** se utiliza en su sentido amplio para designar un material celular de baja densidad (densidad aparente $<200 \text{ kg/m}^3$) con una resistencia a la compresión que es a la vez limitada y reversible.

11) El término **“material elastomérico”** o **“elastómero”**, como se determina según la norma ASTM D1566, designa un material que, a temperatura ambiente, es capaz de recuperar sustancialmente su forma y tamaño tras la eliminación de una fuerza de deformación.

12) El término **“difuncional”**, como se usa en la presente descripción, significa que la funcionalidad nominal promedio es de aproximadamente 2. Un poliol difuncional (también denominado diol) se refiere a un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal promedio de aproximadamente 2 (incluidos los valores en el intervalo de 1,9 a 2,1). Un isocianato difuncional se refiere a una composición de isocianato que tiene una funcionalidad de isocianato nominal promedio de aproximadamente 2 (incluidos los valores en el intervalo de 1,9 a 2,1).

13) El término **“poliuretano”**, como se usa en la presente descripción, no se limita a aquellos polímeros que incluyen solo enlaces de uretano o poliuretano. Los expertos en la técnica de la preparación de poliuretanos entenderán bien que los polímeros de poliuretano también pueden incluir alofanato, carbodiimida, uretidindiona y otros enlaces además de los enlaces de uretano.

14) Las expresiones **“sistema de reacción”**, **“formulación de espuma reactiva”** y **“mezcla reactiva”**, como se usan en la presente descripción, se refieren a una combinación de compuestos reactivos utilizados para fabricar una espuma que comprende poliuretano termoplástico, en donde los compuestos de poliisocianato se mantienen usualmente en uno o más recipientes separados de los compuestos reactivos con isocianato.

15) El término **“temperatura ambiente”** se refiere a temperaturas de aproximadamente 20°C , lo que significa temperaturas en el intervalo de 18°C a 25°C . Dichas temperaturas incluirán 18°C , 19°C , 20°C , 21°C , 22°C , 23°C , 24°C y 25°C .

16) A menos que se exprese lo contrario, el **“porcentaje en peso”** (indicado como **% en peso**) de un componente en una composición se refiere al peso del componente sobre el peso total de la composición en la que está presente y se expresa como porcentaje.

17) A menos que se exprese lo contrario, las **“partes en peso”** (pep) de un componente de una composición se refieren al peso del componente sobre el peso total de la composición en la que está presente y se expresan como partes en peso.

18) La **“densidad”** de una espuma se refiere a la densidad aparente medida en muestras de espuma cortando un paralelepípedo de espuma, pesándolo y midiendo sus dimensiones. La densidad aparente es la relación de peso a volumen medida según la norma ISO 845 y se expresa en kg/m^3 .

19) A menos que se especifique lo contrario, **“dureza CLD”** y **“CLD 40”** se refieren a la deflexión por carga de compresión a una compresión del 40 % medida según la norma ISO 3386/1.

20) La **“resiliencia”** (también denominada rebote de la pelota) se mide según la norma ISO 8307 y se expresa en %, con la condición que la resiliencia se mida en muestras no trituradas.

21) La **“resistencia al desgarre”** y la **“resistencia al desgarre de la probeta tipo pantalón”**, como se mencionan en la presente descripción, se miden según la norma DIN 53356 y se expresan en N/m. La resistencia al desgarre en general y, más en particular, la resistencia al desgarre de la probeta tipo pantalón miden la capacidad de una espuma para resistir el desgarre o la trituración. Esto es importante en aplicaciones donde las espumas deben manipularse frecuentemente, tales como la tapicería.

22) El término **“poliol difuncional”** se refiere a un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de aproximadamente 2, preferiblemente en el intervalo 1,9-2,1. No se permite que una composición de poliol (diol) difuncional según la presente invención tenga una funcionalidad hidroxilo promedio de más de 2,2 y no se permite que tenga una funcionalidad hidroxilo promedio de menos de 1,8.

23) El término **“espumas de células abiertas”** se refiere a las espumas que tienen células que no están totalmente encerradas por membranas de pared y que se abren a la superficie de la espuma, ya sea directamente o interconectándose con otras células, de modo que el líquido y el aire puedan atravesar fácilmente la espuma. Como se usa en la presente descripción, el término espuma de célula abierta se refiere a una espuma que tiene un contenido de célula abierta de al menos el 50 % en volumen, tal como del 60 al 99 % o del 75 al 99 % en volumen, calculado sobre el volumen total de la espuma y medido según la norma ASTM D6226-10 (contenido de células abiertas según picnómetro).

24) En la presente descripción, un **“agente de soplado físico”** se refiere a gases permanentes tales como el CO₂, el N₂ y el aire, así como a los compuestos volátiles (líquidos inertes de bajo punto de ebullición) que expanden el polímero de poliuretano mediante vaporización durante la formación del poliuretano. Los ejemplos de compuestos volátiles adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) e hidrocarburos tales como pentano, isopentano y ciclopentano. El proceso de formación de burbujas/espuma es irreversible y endotérmico, es decir, necesita calor (p. ej., procedente de la reacción química exotérmica) para volatilizar un agente de soplado líquido (de bajo punto de ebullición).

25) Un **“agente de soplado químico”** incluye compuestos que se descomponen en condiciones de procesamiento y expanden el polímero de poliuretano mediante el gas producido como producto secundario.

26) Un **“agente de soplado químico no reactivo”** debe interpretarse en la presente descripción como un agente de soplado químico que no tiene grupos reactivos con isocianato. Los ejemplos adecuados de agentes de soplado químicos no reactivos incluyen, aunque no de forma limitativa, 1,1'-azobisformamida, bicarbonato de sodio, p-toluenosulfonil hidrazida, 4,4'-oxibis(bencenosulfonil)hidrazina y p-toluenosulfonilsemicarbazida.

27) Un **“agente de soplado químico reactivo”** debe interpretarse en la presente descripción como un agente de soplado químico que tiene grupos reactivos con isocianato. Un ejemplo de agente de soplado químico reactivo es el agua, que se descompondrá en condiciones de procesamiento y expandirá el polímero de poliuretano mediante el CO₂ producido como producto secundario de la reacción del isocianato y el agua.

28) La **“polimerización en el sitio”** y la **“espumación en el sitio”**, tal como se usan en la presente descripción, se refieren a un proceso en donde al menos dos composiciones líquidas (típicamente una composición de isocianato y una composición reactiva con isocianato) se mezclan para formar una mezcla reactiva y provocar la espumación. La polimerización en el sitio se puede realizar mediante moldeo por inyección (que comprende moldeo por compresión), espumación en bloques (espumación libre en un molde abierto), espumación por pulverización, etc.

29) El **“moldeo por inyección”** y el **“moldeo por inyección reactiva”** (RIM) se refieren a un proceso (que típicamente implica una colisión a alta presión) en donde dos composiciones líquidas se mezclan para formar una mezcla reactiva y se inyectan inmediatamente en un molde preformado. Los componentes reaccionan químicamente para formar una espuma de poliuretano que toma la forma del molde.

Descripción detallada

La presente invención describe espumas de poliuretano flexibles de baja densidad (<200 kg/m³) con una estructura predominantemente de células abiertas (contenido de células abiertas de al menos el 50 % en volumen) que son fácilmente reprocesables por fundición y reciclables después de su uso. Estas espumas de poliuretano flexibles son espumas de poliuretano termoplástico (TPU) que se polimerizan y se soplan en el sitio y que pueden reciclarse después de su vida útil (uso) para obtener materiales de partida de TPU similares a los materiales de TPU fabricados mediante procesos de fabricación de TPU del estado de la técnica mediante un tratamiento térmico por encima de la temperatura de fundición del material de poliuretano termoplástico.

La presente invención describe un método para fabricar espumas flexibles de poliuretano termoplástico con una estructura predominantemente de células abiertas. La mezcla reactiva utilizada para fabricar dicha espuma se sopla usando agentes de soplado no reactivos, preferiblemente agentes de soplado físicos. En el caso de que los agentes de soplado físicos sean compuestos volátiles (líquidos inertes de bajo punto de ebullición), los agentes de soplado se evaporan o activan utilizando el calor de la reacción de espumación.

El uso de la mezcla reactiva conducirá a una morfología de polímero separada en microfases, más en particular a la formación de una fase de bloque duro cristalino distintiva y una fase de bloque blando. Esta separación en microfases puede contribuir a la apertura celular de la espuma, puede conferir a la espuma propiedades superiores en comparación con las espumas flexibles del estado de la técnica y puede limitar el deterioro de la matriz de poliuretano durante los procesos de reciclaje y/o refundición.

Por lo tanto, la presente invención describe un método en el sitio para fabricar una espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) de baja densidad que tiene una densidad aparente inferior a 200 kg/m³ y una estructura predominantemente de células abiertas (contenido de células abiertas ≥ el 50 % en volumen calculado sobre el

volumen total de la espuma y medido según la norma ASTM D6226-10), comprendiendo dicho método mezclar con un índice de isocianato entre 90 y 110 **en el sitio** al menos los siguientes ingredientes para formar una mezcla reactiva:

a) una composición de poliisocianato que comprende al menos un 90 % en peso de compuestos de isocianato difuncionales calculado sobre el peso total de todos los compuestos de isocianato en la composición de poliisocianato, y

b) una composición reactiva con isocianato que comprende al menos un 90 % en peso de compuestos reactivos con isocianato difuncionales calculado sobre el peso total de todos los compuestos reactivos con isocianato en la composición reactiva con isocianato y en donde dichos compuestos reactivos con isocianato difuncionales se seleccionan de al menos un poliol difuncional lineal de alto peso molecular que tiene un peso molecular en el intervalo de 500-20000 g/mol y al menos un extensor de cadena difuncional de bajo peso molecular que tiene un peso molecular <500 g/mol, y

c) al menos un catalizador formador de poliuretano, y

d) una composición de agente de soplado en donde al menos el 90 % en peso de los agentes de soplado se seleccionan de agentes de soplado físicos y/o agentes de soplado químicos no reactivos que no tienen grupos reactivos con isocianato, en donde la cantidad de agentes de soplado es de 5 a 60 partes en peso por cada cien partes en peso de compuestos reactivos con isocianato, y

e) al menos un compuesto que actúa como surfactante y

f) opcionalmente otros aditivos tales como retardantes de llama, cargas, pigmentos y/o estabilizadores, y en donde la mezcla reactiva contiene menos del 0,1 % en peso de agua calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva y en donde dicho método en el sitio se selecciona de un proceso de moldeo, un proceso de pulverización de crecimiento libre o un proceso de formación de bloques de crecimiento libre.

Según algunas realizaciones, los ingredientes b) hasta e) se combinan primero (para formar el denominado “lado b”) y, a continuación, se hacen reaccionar con la composición de poliisocianato.

Según algunas realizaciones, la espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) de baja densidad según la invención es una espuma moldeada por inyección.

Según algunas realizaciones, la espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) de baja densidad según la invención es una espuma o espuma en forma de bloques de crecimiento libre (realizada, p. ej., en un molde abierto o en una cinta transportadora).

Según algunas realizaciones, la espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) de baja densidad según la invención es una espuma pulverizada que utiliza tecnología de pulverización del estado de la técnica para la espumación de poliuretano.

Según algunas realizaciones, el proceso para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención comprende al menos los pasos de:

i. premezclar la composición reactiva con isocianato, el al menos un catalizador formador de poliuretano, la composición de agente de soplado y, opcionalmente, otros aditivos, y a continuación

ii. mezclar la composición de poliisocianato con la composición obtenida en el paso i) para formar una mezcla reactiva, y

iii. dejar que la mezcla reactiva obtenida en el paso ii) forme espuma, y a continuación

iv. curar y/o recocer opcionalmente la espuma de poliuretano de elastómero termoplástico obtenida en el paso iii) a una temperatura elevada

Según algunas realizaciones, el paso de mezclar la composición de poliisocianato con la composición premezclada (reactiva con isocianato) obtenida en el paso i) para formar una mezcla reactiva se realiza usando un sistema de mezcla a alta presión de 2 componentes.

Según algunas realizaciones, el paso de mezclar la composición de poliisocianato con la composición premezclada (reactiva con isocianato) obtenida en el paso i) para formar una mezcla reactiva se realiza usando un sistema de mezcla dinámica de 2 componentes.

Según algunas realizaciones, preferiblemente no se añade calor externo a la mezcla reactiva, la reacción exotérmica es suficiente para obtener una estructura espumada.

Según algunas realizaciones, el paso de espumar la mezcla reactiva obtenida en el paso ii) se realiza en un molde y la temperatura del molde puede alterarse para influir en las propiedades de la piel. La temperatura elevada del molde también puede evitar una pérdida excesiva de calor, lo que ayuda a la conversión/acumulación de peso molecular durante la polimerización.

5 Según algunas realizaciones, el método para fabricar espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención se realiza con un índice de isocianato de entre 90 y 110, preferiblemente de 90 a 105, más preferiblemente de 98 a 102.

10 Según algunas realizaciones, los ingredientes usados para formar la mezcla reactiva se combinan con un índice de isocianato de entre 90 y 110, preferiblemente con un índice de isocianato de 90 a 105, más preferiblemente con un índice de isocianato de 98 a 102.

15 La espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención tiene un contenido de células abiertas $\geq$ el 50 % en volumen, preferiblemente $\geq$ el 60 % en volumen, más preferiblemente $\geq$ el 75 % en volumen (calculado sobre el volumen total de la espuma y medido según la norma ASTM D6226-10).

20 La composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 98 % en peso, de agentes de soplado físicos y/o agentes de soplado químicos no reactivos que no tienen grupos reactivos con isocianato basado en el peso total de la composición de agente de soplado.

Según algunas realizaciones, la composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 98 % en peso de agentes de soplado físicos basado en el peso total de la composición de agente de soplado.

25 Según algunas realizaciones, la composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 98 % en peso, de agentes de soplado físicos basado en el peso total de la composición de agente de soplado, evitando de este modo el uso de agentes de soplado químicos reactivos.

30 Según algunas realizaciones, la composición de agente de soplado comprende menos del 5 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso, de agentes de soplado químicos reactivos calculado sobre el peso total de la composición de agente de soplado. En caso de que la composición reactiva comprenda agua, el contenido de agua debe ser inferior al 0,1 % en peso, preferiblemente inferior al 0,075 % en peso, más preferiblemente inferior al 0,050 % en peso y con máxima preferencia inferior al 0,025 % en peso, calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva.

35 En las realizaciones preferidas, no se añaden agentes de soplado químicos reactivos que tengan grupos reactivos con isocianato a la mezcla reactiva utilizada para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención.

40 Según algunas realizaciones, los agentes de soplado físicos adecuados pueden seleccionarse de CO₂, N₂, isobuteno, formiato de metilo, éter dimetilico, cloruro de metileno, acetona, t-butanol, argón, criptón, xenón, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidrofluorocarburos (HCFC), hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) e hidrocarburos tales como pentano, isopentano y ciclopentano y mezclas de los mismos.

45 Según algunas realizaciones preferidas, los agentes de soplado físicos se seleccionan de al menos CO₂ y/o N₂.

Según algunas realizaciones, la composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 98 % en peso, de agentes de soplado físicos seleccionados de CO₂ y/o N₂.

50 Según algunas realizaciones, la composición de agente de soplado comprende solo agentes de soplado físicos seleccionados de CO₂ y/o N₂.

55 Según algunas realizaciones preferidas, la composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 98 % en peso de agentes de soplado físicos seleccionados de CO₂ y/o N₂ y la composición reactiva comprende menos del 0,1 % en peso de agua, preferiblemente menos del 0,075 % en peso de agua, más preferiblemente menos del 0,050 % en peso de agua y con máxima preferencia menos del 0,025 % en peso de agua, calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva.

60 Según algunas realizaciones preferidas, la composición de agente de soplado comprende solo agentes de soplado físicos seleccionados de CO₂ y/o N₂ y la composición reactiva comprende menos del 0,1 % en peso de agua, preferiblemente menos del 0,075 % en peso de agua, más preferiblemente menos del 0,050 % en peso de agua y con máxima preferencia menos del 0,025 % en peso de agua, calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva

65 Según algunas realizaciones preferidas, los agentes de soplado físicos se seleccionan de al menos agentes de soplado de HFO y/o agentes de soplado de HCFO y/o hidrocarburos tales como el ciclopentano.

Según algunas realizaciones preferidas, los agentes de soplado físicos comprenden al menos agentes de soplado de HFO y/o agentes de soplado de HCFO y/o hidrocarburos tales como ciclopentano.

5 Según algunas realizaciones, los agentes de soplado comprenden al menos 3,3,3-trifluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, cis- y/o trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y/o 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y/o 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y mezclas de los mismos.

10 Los ejemplos preferidos de gases de soplado de HFO adecuados disponibles comercialmente son HFO-1234ze de Honeywell (nombre comercial de Honeywell para el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno) u Opteon® 1100 (nombre comercial de Chemours para el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$).

15 Un ejemplo preferido de un gas de soplado de HCFO adecuado disponible comercialmente es Honeywell Solstice® 1233zd (nombre comercial de Honeywell para el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$) o Forane® 1233zd (nombre comercial de Arkema para el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$).

Los ejemplos adecuados de agentes de soplado químicos no reactivos incluyen, aunque no de forma limitativa, 1,1'-azobisformamida, bicarbonato de sodio, p-toluenosulfonil hidrazida, 4,4'-oxibis(bencenosulfonil)hidrazina y p-toluenosulfonilsemicarbazida.

20 En algunas realizaciones preferidas, no se añade agua a la mezcla reactiva usada para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención.

25 Según algunas realizaciones, la mezcla reactiva usada para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención comprende menos del 0,1 % en peso de agua, preferiblemente menos del 0,075 % en peso de agua, más preferiblemente menos del 0,050 % en peso de agua y con máxima preferencia menos del 0,025 % en peso de agua, calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva.

30 Según algunas realizaciones, la cantidad de agua añadida a la mezcla reactiva utilizada para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención está en el intervalo del 0 al 0,1 % en peso de agua, preferiblemente en el intervalo del 0 al 0,075 % en peso de agua, más preferiblemente en el intervalo del 0 al 0,050 % en peso de agua, con máxima preferencia en el intervalo del 0 al 0,025 % en peso de agua, calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva.

35 Según algunas realizaciones, la cantidad de agentes de soplado utilizada en la mezcla reactiva puede variar basada, por ejemplo, en el uso y la aplicación previstos del producto de espuma y la rigidez y densidad de espuma deseadas.

40 Según algunas realizaciones, la cantidad de agentes de soplado utilizada en la mezcla reactiva está en el intervalo de 5 a 60 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 30 partes en peso, por cien partes en peso de compuestos reactivos con isocianato (poliol) para producir una espuma flexible de baja densidad que tenga una densidad $<100 \text{ kg/m}^3$, por ejemplo una espuma de baja densidad que tenga densidades en el intervalo de 10-100 kg/m^3 .

45 Según algunas realizaciones, la composición de poliisocianato utilizada para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención comprende al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso de compuestos de isocianato difuncionales calculado sobre el peso total de todos los compuestos de isocianato en la composición de poliisocianato. Según algunas realizaciones, los isocianatos difuncionales (diisocianatos) pueden seleccionarse de diisocianatos alifáticos seleccionados de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de metilendiciclohexilo y diisocianato de ciclohexano, o de diisocianatos aromáticos seleccionados de diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de naftaleno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de fenileno, diisocianato de toluidina y, en particular, diisocianato de difenilmetano (MDI).

50 Las composiciones de poliisocianato preferidas son aquellas que contienen al menos el 50 % en peso, más preferiblemente al menos el 70 % en peso, con máxima preferencia al menos el 85 % en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano o su derivado hidrogenado.

55 Según algunas realizaciones, la composición de poliisocianato utilizada en el proceso de la presente invención contiene esencialmente (al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 98 % en peso calculado sobre el peso total de la composición de poliisocianato) diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro.

60 Según algunas realizaciones, la composición de poliisocianato utilizada en el proceso de la presente invención contiene mezclas de diisocianato de 4,4'-difenilmetano con uno o más de otros diisocianatos orgánicos, especialmente otros diisocianatos de difenilmetano, por ejemplo, el 2,4'-isómero opcionalmente junto con el 2,2'-isómero.

65 Según algunas realizaciones, los compuestos de poliisocianato en la composición de poliisocianato también pueden ser una variante de MDI derivada de una composición de poliisocianato que contiene al menos el 95 % en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Las variantes de MDI son bien conocidas en la técnica y, para el uso según la invención, incluyen particularmente productos líquidos obtenidos mediante la introducción de grupos carbodiimida en dicha composición de poliisocianato y/o mediante la reacción con uno o más polioles.

- Según algunas realizaciones, los compuestos de poliisocianato en la composición de poliisocianato también pueden ser un prepolímero terminado en isocianato que se prepara mediante la reacción de una cantidad excesiva del poliisocianato con un poliol difuncional adecuado para obtener un prepolímero que tenga el valor de NCO indicado.
- 5 En la técnica se han descrito métodos para preparar prepolímeros. Las cantidades relativas de poliisocianato y poliol dependen de sus pesos equivalentes y del valor de NCO deseado, y los expertos en la técnica pueden determinarlas fácilmente. El valor de NCO del prepolímero terminado en isocianato es preferiblemente superior al 5 % en peso, más preferiblemente superior al 10 %, con máxima preferencia superior al 15 % en peso.
- 10 Según algunas realizaciones, la composición reactiva con isocianato utilizada para fabricar la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención tiene una funcionalidad hidroxilo promedio en el intervalo de 1,9 a 2,1.
- Según algunas realizaciones, la composición reactiva con isocianato comprende al menos el 90 % en peso de polioles difuncionales, más preferiblemente al menos el 95 % en peso de polioles difuncionales, con máxima preferencia al menos el 98 % en peso de polioles difuncionales, calculado sobre el peso total de todos los compuestos reactivos con isocianato en la composición reactiva con isocianato.
- 15 Según algunas realizaciones, los polioles difuncionales en la composición reactiva con isocianato se seleccionan de al menos un poliol difuncional lineal de alto peso molecular que tiene un peso molecular en el intervalo de 500-20.000 g/mol y al menos un extensor de cadena difuncional de bajo peso molecular que tiene un peso molecular <500 g/mol y la cantidad de poliol difuncional lineal de alto peso molecular es al menos el 80 % en peso, más preferiblemente al menos el 85 % en peso, con máxima preferencia al menos el 90 % en peso, calculado sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato.
- 20 Según algunas realizaciones, la espuma de poliuretano de baja densidad tiene un contenido de bloques duros en el intervalo del 30 % al 65 %, preferiblemente en el intervalo del 40 % al 65 %, más preferiblemente en el intervalo del 40 % al 55 %, y los polioles difuncionales en la composición reactiva con isocianato se seleccionan de al menos un poliol difuncional lineal de alto peso molecular que tiene un peso molecular en el intervalo de 500-20.000 g/mol y al menos un extensor de cadena difuncional de bajo peso molecular que tiene un peso molecular <500 g/mol y la cantidad de poliol difuncional lineal de alto peso molecular está en el intervalo de 50-95 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 60-90 % en peso, calculado sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato.
- 25 Según algunas realizaciones, el poliol difuncional de alto peso molecular utilizado en la composición reactiva con isocianato tiene un peso molecular de entre 500 g/mol y 20.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 500 g/mol a 10.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 500 g/mol a 5000 g/mol, con máxima preferencia en el intervalo de 650 g/mol a 4000 g/mol. Los polioles difuncionales de alto peso molecular adecuados tienen pesos moleculares de 650 g/mol, 1000 g/mol y 2000 g/mol.
- 30 Según algunas realizaciones, los polioles difuncionales de alto peso molecular se seleccionan de polioles de poliéster, polioles de poliéter y/o polioles de poliéter-poliéster lineales (incluidos dioles de poliéster especiales, tales como los dioles de policaprolactona). Las mezclas de dichos polioles se pueden usar en relaciones tales que al menos el 75 % en peso de la composición total de polioles sea difuncional.
- 35 Según algunas realizaciones, el poliol difuncional de alto peso molecular puede comprender y/o puede seleccionarse de un diol a base de sílice, tal como un polidimetilsiloxano terminado en dihidroxilo (PDMS-diol), un polibutadieno terminado en dihidroxilo (HTPB-diol), dioles de poliéster basados en dímeros de ácidos grasos y mezclas de los mismos.
- 40 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención puede fabricarse utilizando principalmente poliol(es) difuncional(es) de alto peso molecular seleccionado(s) entre dioles de poliéster. Estas espumas de poliuretano elastómero termoplástico tendrán una excelente compatibilidad con el PVC y otros plásticos polares.
- 45 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención puede fabricarse utilizando principalmente poliol(es) difuncional(es) de alto peso molecular seleccionado(s) de dioles de poliéter. Estas espumas de poliuretano elastómero termoplástico tendrán una excelente flexibilidad a bajas temperaturas y resistencia a la hidrólisis, lo que las hace adecuadas para aplicaciones donde el agua es un problema.
- 50 El(los) poliol(es) difuncional(es) de alto peso molecular que pueden utilizarse en la composición reactiva con isocianato incluyen productos obtenidos mediante la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o tetrahidrofurano en presencia, cuando sea necesario, de iniciadores difuncionales. Los compuestos iniciadores adecuados contienen 2 átomos de hidrógeno activos e incluyen agua, butanodiol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,6-pentanodiol.
- 55 Se pueden usar mezclas de iniciadores y/u óxidos cíclicos.
- 60
- 65

Los dioles de poliéster adecuados que pueden usarse en la composición de isocianato incluyen productos de reacción terminados en hidroxilo de alcoholes dihidricos tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol o ciclohexanodimetanol o mezclas de dichos alcoholes dihidricos y ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, por ejemplo ácidos succínico, glutárico y adípico o sus ésteres dimetílicos, ácido sebácico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico o tereftalato de dimetilo o mezclas de los mismos. También se deben considerar las policaprolactonas y los poliésterpolioles insaturados. Las poliesteramidas se pueden obtener mediante la inclusión de aminoalcoholes, tales como la etanolamina, en mezclas de poliesterificación.

Los polioles difuncionales de alto peso molecular preferidos en la presente invención son los dioles de poliéster, dioles de poliéter y dioles de policarbonato.

Según algunas realizaciones, el al menos un compuesto reactivo con isocianato difuncional de bajo peso molecular (extensor de cadena) en la composición reactiva con isocianato tiene un peso molecular <500 g/mol, preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 45 a 500 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 250 g/mol.

Los extensores de cadena difuncionales adecuados en la composición de isocianato incluyen dioles, tales como dioles alifáticos como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-propanediol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 2-etil-butanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,2-decanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 3-cloro-propanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol y 1,4'-butilenodiol y ciclohexanodimetanol.

Otros extensores de cadena difuncionales adecuados incluyen aminoalcoholes tales como etanolamina, N-metildietanolamina, diaminas, hidrazinas, triazinas tales como caprinoguanamina (6-nonil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) e hidrazidas y mezclas de las mismas.

Según algunas realizaciones, los extensores de cadena difuncionales se seleccionan de 1,6 hexanodiol, 1,4-butanodiol o etilenglicol. El más preferido es el 1,4-butanodiol.

Los diésteres de ácido tereftálico con glicoles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, p. ej., ácido tereftálico bis(etilenglicol) o bis-1,4-butanodiol, y éteres de hidroxialquileo de hidroquinona, y glicoles de polioxitetrametileno que tienen pesos moleculares <500 g/mol también son extensores de cadena difuncionales adecuados.

Según algunas realizaciones, los extensores de cadena difuncionales se seleccionan de 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol y/o etilenglicol, con máxima preferencia 1,4-butanodiol en una cantidad de al menos el 2 % en peso calculada sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato. Más preferiblemente, la cantidad de extensores de cadena está en el intervalo de 2-20 partes en peso calculada sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato.

Según algunas realizaciones, los extensores de cadena difuncionales se seleccionan de al menos el 90 % en peso de 1 tipo de compuesto extensor de cadena, lo que es beneficioso para la separación en fases. Preferiblemente, dicho compuesto extensor de cadena se selecciona de 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol o etilenglicol, con máxima preferencia 1,4-butanodiol, en una cantidad de al menos el 2 % en peso calculada sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato. Más preferiblemente, la cantidad de extensores de cadena está en el intervalo de 2-10 % en peso calculada sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato.

Según algunas realizaciones, los extensores de cadena difuncionales pueden seleccionarse del 0,5-2 % en peso de caprinoguanamina (6-nonil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) y el 6-8 % en peso de 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol y/o etilenglicol. Especialmente para espumas flexibles de baja densidad en el intervalo de 15 a 60 kg/m³, la presencia de pequeñas cantidades de caprinoguanamina (0,5-2 % en peso calculado sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato), además de extensores de cadena de diol de bajo peso molecular (tales como el 1,4-butanodiol), puede ser beneficiosa para la estabilidad de la espuma obtenida.

Según algunas realizaciones, la composición reactiva con isocianato podría comprender además partículas de polímero sólidas, tales como partículas de polímero a base de estireno. Los ejemplos de partículas de polímero de estireno incluyen las denominadas partículas "SAN" de estireno-acrilonitrilo. Alternativamente, se pueden añadir pequeñas cantidades de polioles poliméricos como un poliol adicional en la composición reactiva con isocianato. Un ejemplo de un poliol polimérico disponible comercialmente es el poliol HYPERLITE® 1639, que es un poliol de poliéter modificado con un polímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) con un contenido de sólidos de aproximadamente el 41 % en peso (también denominado poliol polimérico).

Según algunas realizaciones, la mezcla reactiva y/o la composición reactiva con isocianato pueden comprender cargas tales como virutas, polvo de madera, escamas de madera, placas de madera; papel y cartón, triturados o en capas; arena, vermiculita, arcilla, cemento y otros silicatos; caucho molido, termoplásticos molidos, materiales termoestables molidos; paneles de cualquier material, como cartón, aluminio, madera y plástico; partículas y placas metálicas; corcho en forma de partículas o en capas; fibras naturales, como las fibras de lino, cáñamo y sisal; fibras sintéticas, como poliamida, poliolefina, poliaramida, poliéster y fibras de carbono; fibras minerales, como fibras de vidrio y fibras de lana

de roca; cargas minerales como BaSO₄ y CaCO₃; nanopartículas, como arcillas, óxidos inorgánicos y carbonos; perlas de vidrio, vidrio esmerilado, perlas de vidrio huecas; perlas expandidas o expandibles; residuos sin tratar o tratados, como los residuos machacados, picados, triturados o molidos y, en particular, las cenizas volantes; textiles tejidos y no tejidos; y combinaciones de dos o más de estos materiales.

5 Según algunas realizaciones, se pueden usar otros ingredientes convencionales (aditivos y/o auxiliares) para fabricar la espuma de elastómero termoplástico según la invención. Estos incluyen surfactantes, agentes ignífugos, cargas, pigmentos y estabilizadores.

10 Según algunas realizaciones, el surfactante usado se selecciona de un surfactante de silicio. Ejemplos de surfactantes adecuados disponibles comercialmente son Tegostab® B8494, Tegostab® B8466 y Tegostab® B8416.

15 Según algunas realizaciones, los catalizadores adecuados aceleran en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos a) y aceleran los grupos hidroxilo de los componentes b) y c) y se seleccionan de los conocidos en el estado de la técnica, tales como catalizadores de sales metálicas, tales como organotinas, y compuestos de amina, tales como trietildiamina (TEDA), N-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, trietilamina, N,N'-dimetilpiperazina, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, N-metildiciclohexilamina, pentametildipropilentriamina, N-metil-N'-(2-dimetilamino)-etil-piperazina, tributilamina, pentametildietilentriamina, hexametiltrietilentetramina, heptametiltetraetilenpentamina, dimetilaminociclohexilamina, pentametildipropilentriamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, bis(dimetilaminoetil)éter, tris(3-dimetilamino)propilamina o sus derivados bloqueados con ácido, así como cualquier mezcla de los mismos. El compuesto catalizador debe estar presente en la composición reactiva en una cantidad catalíticamente eficaz, generalmente de aproximadamente 0 a 5 % en peso, preferiblemente 0 a 1 % en peso, basado en el peso total de todos los ingredientes reactivos usados.

25 Todos los reactivos se pueden hacer reaccionar de una vez o se pueden hacer reaccionar de manera secuencial. Mezclando previamente la totalidad o parte de los compuestos reactivos con isocianato, se obtienen soluciones o suspensiones o dispersiones. De hecho, los diversos componentes utilizados en la fabricación de las composiciones pueden añadirse en cualquier orden. El proceso se puede seleccionar de un proceso a granel, un proceso por lotes o un proceso continuo, incluido el proceso de fundición. Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma flexible de TPU de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas, donde el contenido de células abiertas es de al menos el 50 % en volumen, más preferiblemente al menos el 65 % en volumen, más preferiblemente al menos el 75 % en volumen, calculado sobre el volumen total de la espuma y medido según la norma ASTM D6226-10.

35 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) de baja densidad tiene una densidad aparente en el intervalo de 100-200 kg/m³.

40 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) de baja densidad tiene una densidad aparente inferior a 100 kg/m³, preferiblemente en el intervalo de 10-100 kg/m³, más preferiblemente en el intervalo de 15-100 kg/m³, con máxima preferencia en el intervalo de 25-100 kg/m³.

45 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas, un contenido de bloques duros en el intervalo del 15 al 65 %, una densidad aparente en el intervalo de 100-200 kg/m³ medida según la norma ISO 845.

Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad aparente con una estructura de células abiertas que tiene una densidad aparente del núcleo inferior a 100 kg/m³. Los ejemplos de estas espumas tienen densidades de núcleo de aproximadamente 70 kg/m³, aproximadamente 80 kg/m³, aproximadamente 45 kg/m³ y aproximadamente 35 kg/m³.

50 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene un contenido de bloques duros en el intervalo del 15 al 65 %, preferiblemente en el intervalo del 20 al 60 %, más preferiblemente en el intervalo del 30 al 65 %, con máxima preferencia en el intervalo del 40 al 65 %, e incluso más preferiblemente en el intervalo del 40 al 55 %.

55 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad aparente con una estructura de células abiertas que tiene un contenido de células abiertas de al menos el 60 % en volumen, tal como al menos el 75 % en volumen, tal como del 60 al 99 % o del 75 al 99 % en volumen, medido según la norma ASTM D6226-10.

60 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad aparente inferior a 100 kg/m³, preferiblemente en el intervalo de 10-100 kg/m³, más preferiblemente en el intervalo de 25-100 kg/m³, con máxima preferencia en el intervalo de 25-100 kg/m³, con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene una dureza CLD 40 en el intervalo de 0,05 a 500 kPa, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 kPa, medida según la norma ISO 3386/1.

65

- Según algunos ejemplos, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad inferior a 100 kg/m^3 , preferiblemente en el intervalo de $10\text{-}100 \text{ kg/m}^3$, más preferiblemente en el intervalo de $15\text{-}100 \text{ kg/m}^3$, con máxima preferencia en el intervalo de $25\text{-}100 \text{ kg/m}^3$, con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene una dureza CLD $40 \leq 100 \text{ kPa}$, preferiblemente en el intervalo de $1 \text{ a } 50 \text{ kPa}$ y con máxima preferencia en el intervalo de $2 \text{ a } 25 \text{ kPa}$ a una compresión del 40% , medida según la norma ISO 3386/1. Las espumas flexibles de TPU de baja densidad aparente adecuadas según la invención pueden tener una CLD de 7 kPa , 10 kPa , 11 kPa , 15 kPa , 20 kPa y 25 kPa .
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de $100\text{-}200 \text{ kg/m}^3$ con una estructura predominantemente de células abiertas, que tiene un contenido de bloques duros en el intervalo del $15 \text{ al } 65 \%$ y que tiene una dureza CLD en el intervalo de $2 \text{ a } 2000 \text{ kPa}$ a una compresión del 40% medida según la norma ISO 3386/1, p. ej., una dureza CLD $40 \text{ de } 300 \text{ kPa}$ a una compresión del 40% medida según la norma ISO 386/1.
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de $100\text{-}200 \text{ kg/m}^3$ que tiene una estructura predominantemente de células abiertas, un contenido de bloques duros en el intervalo del $30 \text{ al } 65 \%$, preferiblemente en el intervalo del $40 \text{ al } 65 \%$ y que tiene una dureza CLD en el intervalo de $10 \text{ a } 1000 \text{ kPa}$ a una compresión del 40% medida según la norma ISO 3386/1.
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de $100\text{-}200 \text{ kg/m}^3$ que tiene una estructura predominantemente de células abiertas, un contenido de bloques duros en el intervalo del $40 \text{ al } 55 \%$ y que tiene una dureza CLD en el intervalo de $10 \text{ a } 500 \text{ kPa}$ a una compresión del 40% medida según la norma ISO 3386/1.
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de $100\text{-}200 \text{ kg/m}^3$ que tiene una estructura predominantemente de células abiertas, un contenido de bloques duros $> 50 \%$ y que tiene una dureza CLD en el intervalo de $10 \text{ a } 2000 \text{ kPa}$, preferiblemente de $25 \text{ a } 1000 \text{ kPa}$, más preferiblemente de $50 \text{ a } 1000 \text{ kPa}$ a una compresión del 40% medida según la norma ISO 3386/1.
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene
- un contenido de bloques duros en el intervalo del $15 \text{ al } 65 \%$, preferiblemente en el intervalo del $20 \text{ al } 60 \%$, más preferiblemente en el intervalo del $30 \text{ al } 65 \%$, con máxima preferencia en el intervalo del $40 \text{ al } 55 \%$, y
 - una **densidad aparente en el intervalo de $100\text{-}200 \text{ kg/m}^3$** medida según la norma ISO 845, y
- un contenido de células abiertas de al menos el 50% en volumen, preferiblemente al menos el 65% en volumen, más preferiblemente al menos el 75% , medido según la norma ASTM D6226-10, y
- una resistencia al desgarre de probeta tipo pantalón $>1000 \text{ N/m}$, preferiblemente $>1500 \text{ N/m}$ medida según la norma DIN 53356
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene:
- un contenido de bloques duros en el intervalo del $15 \text{ al } 65 \%$, preferiblemente en el intervalo del $20 \text{ al } 60 \%$, más preferiblemente en el intervalo del $30 \text{ al } 65 \%$, con máxima preferencia en el intervalo del $40 \text{ al } 55 \%$, y
 - una **densidad aparente en el intervalo de $10\text{-}100 \text{ kg/m}^3$** , preferiblemente en el intervalo de $15\text{-}100 \text{ kg/m}^3$, más preferiblemente en el intervalo de $25\text{-}100 \text{ kg/m}^3$ medida según la norma ISO 845, y
 - una resistencia al desgarre de probeta tipo pantalón $>100 \text{ N/m}$, preferiblemente $>250 \text{ N/m}$, más preferiblemente $>500 \text{ N/m}$, medida según la norma DIN 53356, y
 - un contenido de células abiertas de al menos el 50% en volumen, preferiblemente al menos el 65% en volumen, más preferiblemente al menos el 75% , medido según la norma ASTM D6226-10
- Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de $35\text{-}100 \text{ kg/m}^3$, más preferiblemente en el intervalo de $50\text{-}100 \text{ kg/m}^3$ con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene una resistencia al desgarre de probeta tipo pantalón $>1000 \text{ N/m}$, preferiblemente $>1500 \text{ N/m}$, medida según la norma DIN 53356. Un ejemplo de espumas flexibles de TPU de baja densidad según la invención puede tener una densidad en el intervalo de $70 \text{ a } 100 \text{ kg/m}^3$, un contenido

de bloques duros en el intervalo de 30-65 %, preferiblemente en el intervalo de 40-65 % y una resistencia al desgarre de probeta tipo pantalón >1500 N/m medida según la norma DIN 53356.

5 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene una resiliencia (rebote) de más del 20 %, preferiblemente más del 40 %, medida según la norma ISO 8307.

10 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene una resiliencia (rebote) inferior al 40 %, preferiblemente inferior al 20 %, medida según la norma ISO 8307.

15 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura predominantemente de células abiertas que tiene una resiliencia (rebote) de más del 20 %, preferiblemente más del 40 %, más preferiblemente en el intervalo del 40 % al 99 %, medida según la norma ISO 8307.

20 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura de células abiertas que tiene una resiliencia (rebote) en el intervalo del 25 % al 99 %, medida según la norma ISO 8307. Las espumas flexibles de TPU de baja densidad aparente adecuadas según la invención pueden tener una resiliencia del 25 %, 40 %, 45 %, 50 %, 70 %, 75 %, 80 %.

25 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma de elastómero termoplástico de baja densidad aparente con una estructura de célula abierta que tiene una resiliencia (rebote) < el 40 %, preferiblemente < el 20 %, más preferiblemente < el 10 %, más preferiblemente < el 5 %, medida según la norma ISO 8307.

30 Según algunas realizaciones, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención es una espuma flexible de baja densidad aparente que tiene una densidad aparente de núcleo en el intervalo de 25-80 kg/m³, que puede usarse como material de relleno en muebles y asientos de automóviles y en colchones, como soporte de alfombras y como espuma de embalaje. Debido a la capacidad de reprocesamiento en estado fundido de la espuma flexible de TPU de baja densidad aparente según la invención, es posible crear un gradiente de densidad y/o dureza en la espuma. Por ejemplo, la parte superior (superficie) de la espuma podría tener un tratamiento térmico de modo que se logre una capa superior más densa. Esto puede ser beneficioso, p. ej., para dar a la espuma un diseño o forma cómodos.

35 Debido a la estructura de células abiertas de la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención, es posible usar la espuma para aplicaciones acústicas, p. ej., absorción del sonido.

40 Debido a sus buenas propiedades dinámicas, p. ej., amortiguación y elasticidad ajustables, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención podría usarse en asientos de automóviles y podrían producirse asientos más delgados que tengan propiedades dinámicas similares y/o mejoradas en comparación con los asientos de automóviles más gruesos (grosor de la espuma) del estado de la técnica. El uso de la espuma flexible de TPU de baja densidad aparente de la invención permite fabricar asientos (rellenos) más delgados con propiedades dinámicas mejoradas o al menos similares en comparación con los asientos de automóviles más gruesos del estado de la técnica.

45 Debido a sus buenas propiedades dinámicas, la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención podría usarse en el calzado como entresuelas y parte superior de zapatos. Puede resultar beneficioso darle a la entresuela un diseño/forma específicos mediante un tratamiento térmico (p. ej., por razones ortopédicas).

50 La espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención podría usarse para el corte con alambre caliente.

55 La invención proporciona además un proceso para reciclar y/o refundir la espuma de elastómero termoplástico según la invención para obtener materiales termoplásticos no espumados sin deteriorar significativamente la matriz de polímero termoplástico en comparación con lo que ocurre con los materiales de poliuretano termoplástico (TPU) reciclados y/o refundidos del estado de la técnica.

Según algunas realizaciones, la refundición/reciclaje de la espuma de elastómero termoplástico según la invención se realiza mediante un proceso de calor y/o compresión a temperaturas superiores a la temperatura de fundición del material termoplástico de la espuma de elastómero.

60 Según algunas realizaciones, la refundición/reciclaje de la espuma de elastómero termoplástico según la invención se realiza en una extrusora a temperaturas superiores a la temperatura de fundición del material termoplástico. Mediante la adición adicional de un agente de soplado en la extrusora, se podría lograr una espuma de TPU reciclada espumada con células cerradas.

65 La invención se ilustra con los siguientes ejemplos.

Figuras

La Figura 1 ilustra las propiedades reológicas dependientes de la temperatura (G' y G'') correspondientes al polímero de una espuma según la invención fabricada usando una mezcla reactiva sin añadir agua a la mezcla reactiva (ejemplo 8).

La Figura 2 ilustra las propiedades reológicas dependientes de la temperatura (G' y G'') correspondientes al polímero de una espuma no según la invención fabricada usando una mezcla reactiva con un 0,5 % en peso de agua calculada sobre el peso total de la mezcla reactiva (ejemplo 9).

La Figura 3 ilustra las propiedades reológicas dependientes de la temperatura (G' y G'') correspondientes al polímero de una espuma no según la invención fabricada usando una mezcla reactiva con un 1 % en peso de agua calculada sobre el peso total de la mezcla reactiva (ejemplo 10).

Ejemplos

Productos químicos utilizados:

Poliol

- Caradol® ED56: polipropilenglicol con un valor de hidroxilo de 56,0 mg de KOH/g.
- Terathane® 650: politetrametilenglicol con un valor de hidroxilo de 172,6 mg de KOH/g. El polioli se deshidrató mediante destilación al vacío.
- Terathane® 1000: politetrametilenglicol con un valor de hidroxilo de 112,2 mg de KOH/g. El polioli se deshidrató mediante destilación al vacío.
- Terathane® 2000: politetrametilenglicol con un valor de hidroxilo de 56,1 mg de KOH/g. El polioli se deshidrató mediante destilación al vacío.
- Daltorez® P708: producto de reacción terminado en hidroxilo de 1,4-butanodiol y ácido adípico con un valor de hidroxilo de 50 mg de KOH. El polioli se deshidrató mediante destilación al vacío.

Extensores de cadena

- 1,4-butanodiol: extensor de cadena de glicol. Se deshidrató mediante destilación al vacío.
- 1,2-etilenglicol: extensor de cadena de glicol. Se deshidrató mediante destilación al vacío.
- Caprinoguanamina (2,4-diamino-6-nonil-1,3,5-triazina). Obtenido de Evonik.

Agente de soplado

- Opteon® 1100: agente de soplado de hidrofluoroolefinas con un punto de ebullición de 33 °C.
- Agua destilada

Isocianato

- Suprasec® 1306: una mezcla de un 98 % en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y un 2 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

- Prepolímero: Se preparó un prepolímero usando un 46,5 % en peso de Terathane® 2000 y un 53,5 % en peso de Suprasec® 1306.

Catalizador

- Octoato de estaño (II): 2-etilhexanoato de estaño (II), disuelto en dioctiladipato, aplicable en los ejemplos 1-7.
- Octoato de estaño (II): 2-etilhexanoato de estaño (II)
- Coscat® 83: Trineodecanoato de bismuto
- Dabco® S: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

Surfactantes

- Tegostab® B8494: Surfactante de silicona
- Tegostab® B8466: Surfactante de silicona
- Tegostab® B8716: Surfactante de silicona

Métodos de ensayo

La tensión de compresión a una deformación del 40 % (CLD 40) se midió según la norma ISO 3386-1 en un bloque de espuma con una superficie de 10 por 10 cm y un grosor de 5 cm cortada desde el centro del bollo de espuma.

La resistencia al desgarre de la probeta tipo pantalón se midió según la norma DIN 53356 en un bloque de espuma cortada desde el centro del bollo de espuma.

La resiliencia de las espumas se determinó según la norma ISO 8307 en un bloque de espuma con un grosor de 5 cm cortada desde el centro del bollo de espuma en el caso de espumas con una densidad aparente inferior a 100 kg/m³. La resiliencia de las espumas con una densidad aparente superior a 200 kg/m³ se midió en bloques de espuma con un grosor de al menos 15 mm.

La densidad aparente se determinó dividiendo la masa de un bloque de espuma por su volumen. El volumen del bloque de espuma se determinó midiendo las nervaduras del bloque de espuma con un calibrador o regla.

La reología se midió usando un reómetro rotacional TA ARES-G2 junto con un sistema de temperatura de placa calentada eléctricamente que incluía una cubierta ambiental y un gas de purga calentado para realizar las pruebas de reología. Según la norma ASTM D4440-08 (2008), se utiliza el modo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud y las muestras se someten a una deformación sinusoidal homogénea. La amplitud de deformación se fuerza a permanecer constante al 1 % durante todo el barrido de temperatura y es lo suficientemente pequeña como para que la respuesta esté en el régimen lineal de los materiales. La frecuencia se fija en 1 Hz durante todo el experimento. Se utiliza una configuración geométrica de placa paralela con un diámetro igual a 25 mm. Entre las dos placas se coloca un disco preformado sólido de polímero de poliuretano termoplástico o termoestable con un espesor de aproximadamente 1,65 mm. Los discos preformados sólidos se prepararon comprimiendo un bloque de espuma entre dos placas de metal precalentadas.

Ejemplo 1 según la invención

Se pesaron 522,46 g de Caradol® ED56, 94,05 g de 1,4-butanodiol, 1,91 g de Tegostab® B8466, 2,86 g de Tegostab® B8716 y 74,71 g de Opteon® 1100 en un vaso de plástico de un litro y se mezclaron suavemente. A esta mezcla se añadieron 341,93 g de Suprasec® 1306 y 3,0 g de una solución de catalizador (10 % en peso). La formulación de poliuretano tiene un contenido de bloques duros del 45,5 % y un índice de isocianato del 103,6 %. La mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante 20 segundos y se vertió en un molde de madera donde se dejó crecer libremente. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 65 horas en un horno ajustado a 120 °C

Los bloques de espuma cortados desde el centro del bollo de espuma tenían una densidad aparente de 84 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 11,7 kPa y una resiliencia del 25 %.

Ejemplo 2 según la invención

Se pesaron 350,0 g de Terathane® 650, 42,66 g de 1,2-etilenglicol, 1,40 g de Tegostab® B8466, 2,10 g de Tegostab® B8716 y 56,38 g de Opteon® 1100 en un vaso de plástico de 5 litros y se mezclaron suavemente. A esta mezcla se añadieron 319,53 g de Suprasec® 1306 y 0,25 g de una solución de catalizador (20 % en peso). La formulación de poliuretano tiene un contenido de bloques duros del 50,9 % y un índice de isocianato del 104,0 %. La mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante 10 segundos y se vertió en un molde de madera donde se dejó crecer libremente. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 18 horas en un horno ajustado a 120 °C.

Los bloques de espuma cortados desde el centro del bollo de espuma tenían una densidad aparente de 72 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 10,9 kPa y una resiliencia del 25 %.

Ejemplo 3 según la invención

Se calentaron 23,77 g de caprinoguanamina y 594,22 g de Terathane® 2000 en un recipiente de vidrio a 110 °C, y después se enfriaron a temperatura ambiente. Se pesaron 280,85 g de esta mezcla en un vaso de plástico de 1 litro, y se añadieron 0,41 g de Tegostab® 8494, 54,70 g de 1,4-butanodiol y 75,40 g de Opteon® 1100. Esta mezcla se mezcló suavemente antes de la adición de 204,26 g de Suprasec® 1306 y 0,08 g de octoato de estaño (II) puro. La formulación de poliuretano tiene un

contenido de bloques duros del 50,0 % y un índice de isocianato del 102,0 %. La mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 5 segundos y se vertió en un molde de madera donde se dejó crecer libremente. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 18 horas en un horno ajustado a 120 °C.

- 5 Los bloques de espuma cortadas desde el centro del bollo de espuma tenían una densidad aparente de 38 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 11,81 kPa y una resiliencia del 25 %.

Ejemplo 4 según la invención

- 10 Para la síntesis del prepolímero, se añadieron lentamente 983,29 g de Terathane® 2000 a 748,47 g de Suprasec® 1306 a una temperatura entre 70 y 80 °C en el transcurso de 2 horas. Después de un almacenamiento nocturno a 50 °C, el valor de NCO titulado fue del 12,02 % en peso. Para la mezcla de polioles, se pesaron 9,54 g de caprinoguanamina y 163,20 g de Terathane® 1000 en una botella de vidrio de 250 ml y se calentaron en un horno ajustado a 110 °C hasta obtener un aspecto homogéneo. La espuma de poliuretano se preparó pesando en un vaso
15 de plástico 54,26 g de la mezcla de polioles, 0,765 g de la solución de Tegostab® B8494 y 12,7 g de Opteon® 1100. Estos productos químicos se mezclaron suavemente antes de la adición de 46,9 g del prepolímero y 0,25 g de la solución de catalizador. A continuación, la mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 7 segundos y se dejó crecer libremente en el vaso. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 16 horas en un
20 horno ajustado a 90 °C.

La formulación de poliuretano tiene un contenido de bloques duros del 23,6 % en peso y un índice de isocianato del 105,0 %.

- 25 Un bloque de espuma cortada desde el centro del bollo de espuma tenía una densidad aparente de 78 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 7,96 kPa y una resiliencia del 72 %.

Ejemplo 5 según la invención

- 30 En un vaso de cartón de 425 ml, se pesaron 55,0 g de Daltorez® P708, 10,15 g de 1,4-butanodiol, 0,21 g de Tegostab® B8466, 0,31 g de Tegostab® B8716 y 7,82 g de Opteon® 1100 y se mezclaron suavemente. Después se añaden 36,10 g del Suprasec® 1306, seguidos de 0,15 g de solución de catalizador. La mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 20 segundos y se vertió en un vaso de plástico de 1 litro, donde la espuma creció libremente. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 18 horas en un horno ajustado a 120 °C. La
35 formulación de poliuretano tiene un contenido de bloques duros del 46 % en peso y un índice de isocianato del 103,6 %.

Un bloque de espuma cortada desde el centro del bollo de espuma tenía una densidad aparente de 81 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 15,51 kPa y una resiliencia del 45 %.

- 40 Ejemplo 6 según la invención

- En un vaso de cartón de 425 ml, se pesaron 55,00 g de Daltorez® P708, 10,15 g de 1,4-butanodiol, 0,21 g de Tegostab® B8466, 0,31 g de Tegostab® B8716 y 7,82 g de Opteon® 1100 y se mezclaron suavemente. Después se añaden 36,10 g de Suprasec® 1306, seguidos de 0,15 g de solución de catalizador. La mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante
45 aproximadamente 20 segundos y se vertió en un vaso de plástico de 1 litro, donde la espuma creció libremente. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 18 horas en un horno ajustado a 120 °C. La formulación de poliuretano tiene un contenido de bloques duros del 46 % en peso y un índice de isocianato del 103,5 %.

- 50 Un bloque de espuma cortada desde el centro del bollo de espuma tenía una densidad aparente de 80,6 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 15,5 kPa y una resiliencia del 45 %.

Ejemplo 7 según la invención

- 55 En un vaso de plástico de 1000 ml, se pesaron 275,62 g de Terathane® 2000, 49,99 g de 1,4-butanodiol, 1,00 g de Tegostab® B8466, 1,51 g de Tegostab® B8716 y 38,20 g de Opteon® 1100 y se mezclaron suavemente. Después se añaden 178,84 g de Suprasec® 1306, seguidos de 0,75 g de solución de catalizador. La mezcla reactiva se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 20 segundos y se vertió en un balde de plástico de 5 litros, donde la espuma creció libremente. El bollo de espuma se curó posteriormente durante 18 horas en un horno ajustado a 120 °C. La
60 formulación de poliuretano tiene un contenido de bloques duros del 45 % en peso y un índice de isocianato del 102 %.

Un bloque de espuma cortada desde el centro del bollo de espuma tenía una densidad aparente de 72 kg/m³, una dureza CLD al 40 % de compresión medida según la norma ISO 3386/1 de 23,85 kPa, una resiliencia del 33 % y una resistencia al desgarre de la probeta tipo pantalón de 1887 N/m medida según la norma DIN 53356.

- 65 Ejemplo 8 según la invención

Se preparó una mezcla de polioles mezclando 509,86 g de Terathane® 2000, 88,94 g de 1,4-butanodiol y 0,7501 g de Tegostab® B8466. Se preparó una solución de catalizador combinando 0,5027 g de Dabco® S, 4,9850 g de Terathane® 2000, 0,4953 g de octoato de estaño (II), 1,0021 g de Coscat® 83 y 13,4928 g de dioctiladipato. Para la preparación de la espuma, se mezclaron 47,95 g de mezcla de polioles, 2,054 g de solución de catalizador y 11,0 g de Opteon® 1100 en un vaso de cartón de 400 ml. A continuación, se añadieron 52,38 g de prepolímero al vaso, seguido de una mezcla vigorosa durante aproximadamente 12 segundos. La mezcla reactiva no contiene agua añadida. La mezcla reactiva se vertió en un vaso de plástico de 1 litro, donde la espuma creció libremente. La formulación de poliuretano de la espuma tiene un contenido de bloques duros del 34,9 % en peso y un índice de isocianato del 100,0 %.

10 Ejemplo 9 no según la invención

Se preparó una mezcla de polioles mezclando 521,76 g de Terathane® 2000, 70,04 g de 1,4-butanodiol, 0,8184 g de Tegostab® B8466 y 6,752 g de agua destilada. Se preparó una solución de catalizador combinando 0,5027 g de Dabco® S, 4,9850 g de Terathane® 2000, 0,4953 g de octoato de estaño (II), 1,0021 g de Coscat® 83 y 13,4928 g de dioctiladipato. Para la preparación de la espuma se mezclaron 44,41 g de la mezcla de polioles, 1,997 g de solución de catalizador y 5,55 g de Opteon® 1100 en un vaso de cartón de 400 ml. A continuación, se añadieron 55,35 g de prepolímero a la copa, seguido de una mezcla vigorosa durante aproximadamente 12 segundos. La mezcla reactiva contiene un 0,5 % en peso de agua calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva. La mezcla reactiva se vertió en un vaso de plástico de 1 litro, donde la espuma creció libremente. La formulación de poliuretano de la espuma tiene un contenido de bloques duros del 35,2 % en peso y un índice de isocianato del 100,3 %.

Ejemplo 10 no según la invención

Se preparó una mezcla de polioles mezclando 535,96 g de Terathane® 2000, 48,04 g de 1,4-butanodiol, 0,87 g de Tegostab® B8466 y 14,44 g de agua destilada. Se preparó una solución de catalizador combinando 0,5027 g de Dabco® S, 4,9850 g de Terathane® 2000, 0,4953 g de octoato de estaño (II), 1,0021 g de Coscat® 83 y 13,4928 g de dioctiladipato. Para la preparación de la espuma se mezclaron 41,48 g de la mezcla de polioles, 2,033 g de solución de catalizador y 5,54 g de Opteon® 1100 en un vaso de cartón de 400 ml. A continuación, se añadieron 58,60 g de prepolímero a la copa, seguido de una mezcla vigorosa durante aproximadamente 12 segundos. La mezcla reactiva contiene un 1 % en peso de agua calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva. La mezcla reactiva se vertió en un vaso de plástico de 1 litro, donde la espuma creció libremente. La formulación de poliuretano de la espuma tiene un contenido de bloques duros del 35,5 % en peso y un índice de isocianato del 100,2 %.

Las Figuras 1-3 muestran las propiedades reológicas dependientes de la temperatura, las curvas G' y G'' , de 60 °C a 230 °C para el ejemplo 8, el ejemplo 9 y el ejemplo 10, respectivamente. La Figura 2 y la Figura 3, que corresponden a las espumas preparadas usando una mezcla reactiva con un 0,5 % en peso de agua (ejemplo 9) y un 1 % en peso de agua (ejemplo 10) calculados sobre el peso total de la mezcla reactiva, muestran claramente el comportamiento típico de un polímero químicamente reticulado, es decir, un material termoestable, con una meseta estable de G' y G'' hasta 120 °C, seguida de una disminución gradual de los valores de los módulos a altas temperaturas. Los dos materiales no muestran ninguna fundición y las muestras aún están en estado sólido. De hecho, G' es siempre tres o más veces superior a G'' , por ejemplo 9, y siete o más veces superior a G'' , por ejemplo 10. Por el contrario, la Figura 1, que corresponde a una espuma hecha usando una mezcla reactiva sin agua añadida (ejemplo 8), muestra el comportamiento típico dependiente de la temperatura de un polímero parcialmente cristalino no reticulado, es decir, un material termoplástico, con una meseta elástica de caucho de entre 60 °C y 120 °C, seguida de una disminución muy pronunciada tanto de G' como de G'' y un aumento de la relación de G'' a G' . Además, aproximadamente 210-220 °C, el polímero es tan viscoso que G'' se vuelve más alto que G' , es decir, la región de fundición.

REIVINDICACIONES

1. Un método en el sitio para fabricar una espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) que tenga una estructura predominantemente de células abiertas (contenido de células abiertas $\geq$ el 50 % en volumen calculado sobre el volumen total de la espuma y medido según la norma ASTM D6226-10) y una densidad aparente inferior a 200 kg/m³, medida según la norma ISO 845, comprendiendo dicho método combinar **en el sitio** con un índice de isocianato entre 90 y 110 al menos los siguientes ingredientes para formar una mezcla reactiva:
 - a) una composición de poliisocianato que comprende al menos el 90 % en peso de compuestos de isocianato difuncionales calculado sobre el peso total de todos los compuestos de isocianato en la composición de poliisocianato, y
 - b) una composición reactiva con isocianato que comprende al menos un 90 % en peso de compuestos reactivos con isocianato difuncionales calculado sobre el peso total de todos los compuestos reactivos con isocianato en la composición reactiva con isocianato y en donde dichos compuestos reactivos con isocianato difuncionales se seleccionan de al menos un poliol difuncional lineal de alto peso molecular que tiene un peso molecular en el intervalo de 500-20.000 g/mol y al menos un extensor de cadena difuncional de bajo peso molecular que tiene un peso molecular inferior a 500 g/mol, y
 - c) al menos un catalizador formador de poliuretano, y
 - d) una composición de agente de soplado en donde al menos el 90 % en peso de los agentes de soplado se seleccionan de agentes de soplado físicos y/o agentes de soplado químicos no reactivos que no tienen grupos reactivos con isocianato, en donde la cantidad de agentes de soplado es de 5 a 60 partes en peso por cada cien partes en peso de compuestos reactivos con isocianato, y
 - e) al menos un compuesto que actúa como surfactante, y
 - f) opcionalmente, otros aditivos tales como retardantes de llama, cargas, pigmentos y/o estabilizadores,

y en donde la mezcla reactiva contiene menos del 0,1 % en peso de agua calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva y en donde dicho método en el sitio se selecciona de un proceso de moldeo, un proceso de pulverización de crecimiento libre o un proceso de bloques de crecimiento libre.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el índice de isocianato está entre 90 y 110, preferiblemente de 90 a 105, más preferiblemente de 98 a 102.
3. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la espuma flexible de TPU de baja densidad según la invención tiene un contenido de células abiertas $\geq$ el 50 % en volumen, preferiblemente $\geq$ el 60 % en volumen, más preferiblemente $\geq$ el 75 % en volumen (calculado sobre el volumen total de la espuma y medido según la norma ASTM D6226-10).
4. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde los agentes de soplado físicos se seleccionan de al menos CO₂ y/o N₂.
5. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente más del 95 % en peso, más preferiblemente más del 98 % en peso de agentes de soplado físicos seleccionados de CO₂ y/o N₂.
6. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de agente de soplado comprende al menos el 90 % en peso, preferiblemente $>$ del 95 % en peso, más preferiblemente $>$ del 98 % en peso de agentes de soplado físicos y/o agentes de soplado químicos no reactivos que no tienen grupos reactivos con isocianato, basado en el peso total de la composición de agente de soplado, y en donde la cantidad de agentes de soplado es de 10 a 30 partes en peso por cada cien partes en peso de compuestos reactivos con isocianato.
7. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla reactiva comprende menos del 0,075 % en peso de agua, preferiblemente menos del 0,050 % en peso de agua, más preferiblemente menos del 0,025 % en peso de agua, calculado sobre el peso total de la mezcla reactiva calculada sobre el peso total de la composición de agente de soplado.
8. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde los agentes de soplado físicos se seleccionan de isobuteno, formiato de metilo, éter dimetilico, cloruro de metileno, acetona, t-butanol, argón, criptón, xenón, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) e hidrocarburos, tales como pentano, isopentano y ciclopentano, y mezclas de los mismos.
9. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliisocianato contiene al menos el 95 % en peso de compuestos de isocianato difuncionales calculado sobre el peso total de todos los compuestos de isocianato en la composición de poliisocianato.

10. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de poliisocianato contiene al menos el 95 % en peso, y con máxima preferencia al menos el 98 % en peso de diisocianatos de 4,4' -difenilmetano, calculado sobre el peso total de la composición de poliisocianato.
11. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde el componente de poliisocianato en la composición de poliisocianato es un prepolímero terminado en isocianato que se prepara mediante la reacción de una cantidad excesiva del poliisocianato que tiene al menos un 85 % de diisocianato de 4,4' -difenilmetano con un poliol difuncional y en donde el valor de NCO del prepolímero terminado en isocianato es preferiblemente superior al 5 % en peso, más preferiblemente superior al 10 %, con máxima preferencia superior al 15 % en peso.
12. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde los polioles difuncionales de alto peso molecular se seleccionan de dioles de poliéster, polioles de poliéter y/o polioles de poliéster poliéter que tienen un peso molecular en el intervalo de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 500 g/mol a 5000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 650 g/mol a 4000 g/mol.
13. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde la composición reactiva con isocianato comprende al menos el 95 % en peso de polioles difuncionales, preferiblemente al menos el 98 % en peso de polioles difuncionales, calculado sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato.
14. El método según las reivindicaciones anteriores, en donde los extensores de cadena difuncionales tienen un peso molecular <500 g/mol, preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 45 g/mol a 500 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 50 g/mol a 250 g/mol, y se seleccionan de 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol y/o etilenglicol en una cantidad de 2-10 % en peso calculada sobre el peso total de la composición reactiva con isocianato.
15. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho método al menos los pasos de:
- i. premezclar los ingredientes b) hasta e) y opcionalmente f), y a continuación
 - ii. mezclar la composición de poliisocianato con la composición obtenida en el paso i) en el sitio para formar una mezcla reactiva, y
 - iii. dejar espumar la mezcla reactiva obtenida en el paso ii) para obtener una espuma de poliuretano de elastómero termoplástico.
16. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método es un proceso de moldeo y la espuma es una espuma moldeada, en donde el método es un proceso de crecimiento libre y la espuma es una espuma de crecimiento libre, o una espuma en bloques de crecimiento libre, o en donde el método es un proceso de pulverización y la espuma es una espuma pulverizada.
17. Una espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) fabricada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de agente de soplado utilizada es tal que la espuma tiene una densidad aparente en el intervalo de 100-200 kg/m³, medida según la norma ISO 845, y que tiene
- un contenido de bloques duros en el intervalo del 15 al 65 %, preferiblemente en el intervalo del 20 al 60 %, más preferiblemente en el intervalo del 30 al 65 %, con máxima preferencia en el intervalo del 40 al 55 %, y
 - un contenido de células abiertas de al menos el 50 % en volumen, preferiblemente al menos el 65 % en volumen, más preferiblemente al menos el 75 %, medido según la norma ASTM D6226-10, y
 - una resistencia al desgarre de probeta tipo pantalón >1000 N/m, preferiblemente >1500 N/m, medida según la norma DIN 53356.
18. Una espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) fabricada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-16, en donde la cantidad de agente de soplado utilizada es tal que la espuma tiene una densidad aparente en el intervalo de 10-100 kg/m³, preferiblemente en el intervalo de 15-100 kg/m³, más preferiblemente en el intervalo de 25-100 kg/m³, medida según la norma ISO 845, y que tiene
- un contenido de bloques duros en el intervalo del 15 al 65 %, preferiblemente en el intervalo del 20 al 60 %, más preferiblemente en el intervalo del 40 al 65 %, con máxima preferencia en el intervalo del 40 al 55 %, y
 - una resistencia al desgarre de probeta tipo pantalón >100 N/m, preferiblemente >250 N/m, más preferiblemente >500 N/m, medida según la norma DIN 53356, y
 - un contenido de células abiertas de al menos el 50 % en volumen, preferiblemente al menos el 65 % en volumen, más preferiblemente al menos el 75 %, medido según la norma ASTM D6226-10

5

19. Uso de espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) fabricada según cualquiera de las reivindicaciones 1-16 como material de relleno en muebles y asientos de automóviles, en colchones, como soporte de alfombras, como espuma para embalajes y en aplicaciones acústicas para aislamiento y absorción del sonido.
20. Un proceso para fundir y/o reciclar la espuma flexible de poliuretano termoplástico (TPU) fabricada según cualquiera de las reivindicaciones 1-16 mediante un proceso de calor y/o compresión a temperaturas superiores a la temperatura de fundición del material termoplástico.

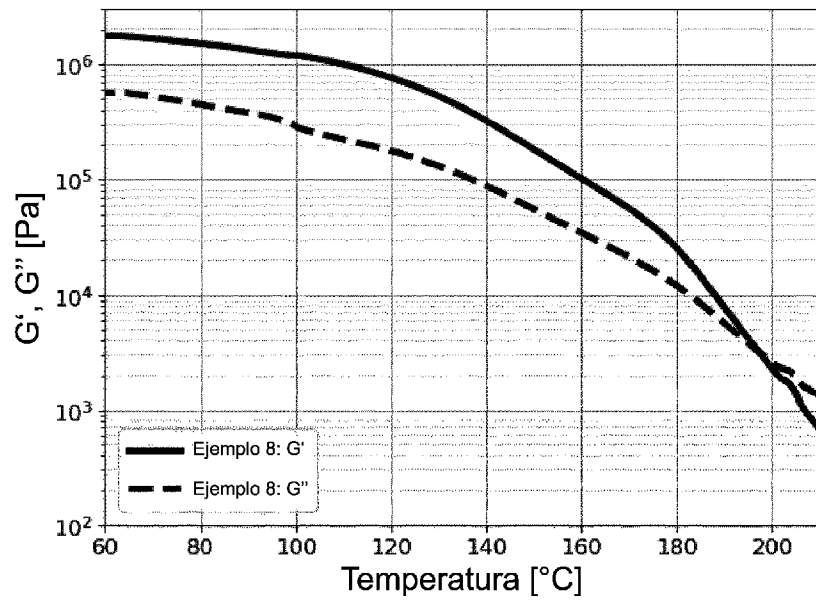


Figura 1

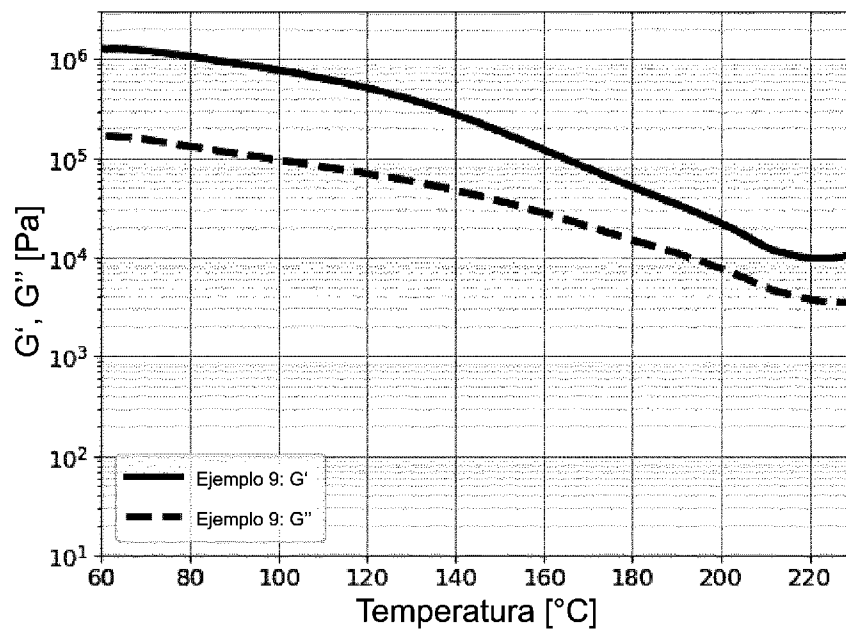


Figura 2

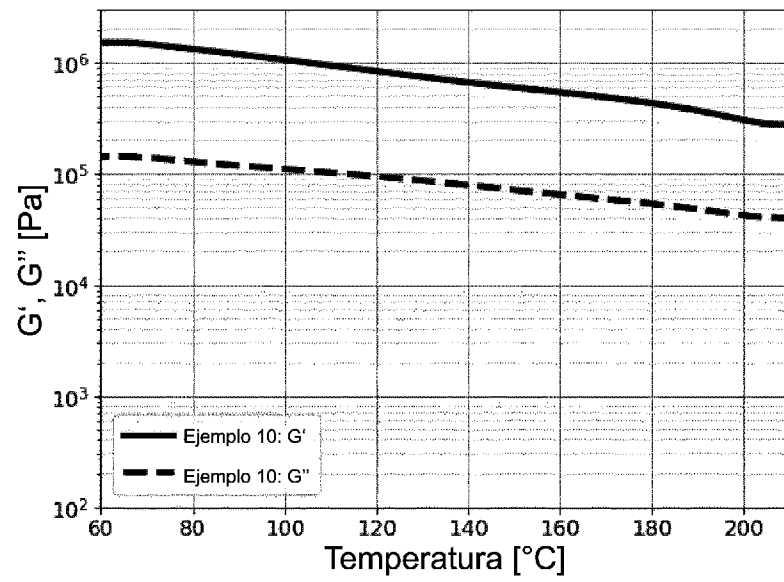


Figura 3