

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 312**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2015** **E 15181218 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2022** **EP 3133097**

54 Título: **Producción de espumas blandas de poliuretano con dureza mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2022

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

KREBS, MICHAEL;
SASSENHAGEN, JENS;
HUBEL, ROLAND y
FUNK, MAIKE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 931 312 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

Producción de espumas blandas de poliuretano con dureza mejorada

La presente invención se sitúa en el campo de los poliuretanos. Esta se refiere a sistemas de poliuretano flexibles y a un procedimiento para la producción de tales sistemas de poliuretano bajo empleo de determinados reticulantes para el aumento de la dureza.

Mediante la polimerización de diisocianatos, como por ejemplo 4,4'-metilenbis(isocianato de fenilo), abreviado MDI, o diisocianato de 2,4-toluileno, abreviado TDI, con polieterpolioles o poliesterpolioles, se producen poliuretanos de diferentes tipos. Los poliéter-polioles se pueden producir, por ejemplo, mediante alcoxilación de iniciadores polihidroxifuncionales. Son iniciadores habituales, por ejemplo, glicoles, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita o sacarosa. En la producción de espumas de poliuretano, uno de los sistemas de poliuretano especialmente importantes, se emplean habitualmente agentes propulsores adicionales, como por ejemplo pentano, cloruro de metileno, acetona o dióxido de carbono. Como agente propulsor químico, en la mayor parte de los casos se emplea agua, que reacciona con isocianato para dar una poliurea bajo eliminación de dióxido de carbono. Para la estabilización de la espuma de poliuretano se emplean habitualmente sustancias tensioactivas, en especial agentes tensioactivos de silicona.

Los materiales celulares, o bien las espumas de poliuretano, se emplean en los más diversos ámbitos debido a sus excelentes propiedades mecánicas y físicas. La industria del automóvil y del mueble representa un mercado especialmente importante para los más diversos tipos de espumas de PUR, como espumas blandas convencionales a base de eter- y esterpoliol, espumas frías (frecuentemente también denominadas espumas HR), espumas duras, espumas integrales y espumas microcelulares, así como espumas cuyas propiedades se sitúan entre estas clasificaciones, como por ejemplo sistemas semiduros. Para sistemas de asiento y colchones se emplean, por ejemplo, espumas frías y blandas.

Otros sistemas de poliuretano relevantes son, por ejemplo, revestimientos de poliuretano, adhesivos de poliuretano, agentes de sellado de poliuretano o elastómeros de poliuretano.

En muchos casos, el mercado exige posibilidades para el aumento de la dureza de espumas blandas de poliuretano. De este modo, por ejemplo en África y en el Sudeste Asiático, se considera que un colchón o mueble de asiento es tanto más cómodo cuanto más duro sea. No obstante, generalmente este aumento de la dureza no es posible sin más, al menos no sin aceptar una modificación, casi siempre no deseada, de otras propiedades físicas del colchón o del mueble de asiento.

Para el aumento de la dureza en materiales celulares blandos de poliuretano, en el estado de la técnica son conocidas muchas otras posibilidades. En el sentido de la presente invención, la dureza se puede determinar como la denominada dureza de indentación según la norma DIN EN ISO 3386-1:1997 + A1:2010 o como dureza de impresión según la norma DIN EN ISO 2439:2008. Para la determinación de la dureza de indentación se comprime un cuerpo de ensayo cuadrado entre dos placas y se mide la fuerza que es necesaria para comprimir este cuerpo de ensayo a una cantidad de su altura original (por ejemplo 25 %, 40 % o 65 %). Este valor se refiere a continuación al área examinada y se da como resultado la dureza de indentación o la resistencia a la compresión del material celular en kPa. En contrapartida a la dureza de indentación, en la que las placas de impresión son mayores que el cuerpo de ensayo, la dureza de impresión o la resistencia a la indentación se calcula con placas de impresión más reducidas, que están redondeadas para evitar un cizallamiento demasiado elevado. En este caso, la espuma se indenta en 25 %, 40 % y 65 % del grosor inicial y a continuación se indica la dureza de impresión o la resistencia a la indentación en N.

Generalmente se puede observar que las espumas blandas de poliuretano de densidad elevada presentan también una dureza de indentación más elevada. No obstante, en esto es desfavorable que, para la producción de materiales celulares de un peso volumétrico acrecentado se requiere una mayor cantidad de materias primas, lo que hace poco rentable la producción de las espumas. El empleo de polioliol polimérico, como por ejemplo polioles de SAN, PHD o PIPA, conduce igualmente a un claro aumento de la dureza de los materiales celulares. En este caso, el poliéter-polioliol requerido para la producción de la espuma blanda se sustituye parcialmente por polioliol polimérico. A este respecto, una menor cantidad de empleo de polioliol polimérico conduce también a un menor aumento de la dureza. Un empleo de menos de 10 % conduce de este modo a un aumento de la dureza despreciable, de modo que, según proporción de polímero en el polioliol polimérico y grado de dureza deseado de la espuma de poliuretano, habitualmente se sustituye por polioliol polimérico entre 10 y 100 % en peso del poliéter-polioliol requerido para la producción de la espuma. Ya que el precio del polioliol polimérico requerido supera habitualmente el precio del poliéter-polioliol empleado de manera estándar, este procedimiento tiene el inconveniente de ser muy caro.

Las espumas blandas de poliuretano con dureza mejorada se pueden sintetizar de este modo solo con un considerable esfuerzo financiero adicional. Las espumas de poliuretano, sintetizadas con polioliol copolimérico de estireno/acrilonitrilo

(SAN), presentan generalmente un mal comportamiento de emisión, a modo de ejemplo determinado correspondientemente al procedimiento de cámara de ensayo en ajuste a la norma DIN EN ISO 16000-9:2008-04, 24 horas tras la carga de la cámara de ensayo. Otros inconvenientes del método descrito anteriormente son además el aumento de densidad de la espuma de poliuretano inducido debido a la proporción de polímero en el polioliol y la poca disponibilidad de polioliol polimérico en determinadas regiones del mundo.

Una posibilidad para el aumento de la dureza de una espuma blanda de poliuretano con peso volumétrico constante consiste en elevar el grado de reticulación en la red de espuma. Esto se puede conseguir a su vez mediante diversas medidas. En primer lugar es posible elevar el índice de isocianato. El índice de isocianato es un coeficiente establecido firmemente en el campo de los poliuretanos y describe la relación de isocianato empleado en efecto respecto a isocianato calculado (para una reacción estequiométrica con polioliol, agua y otros compuestos reactivos frente a isocianatos) multiplicado por 100. Un índice de 100 representa una relación molar de grupos reactivos de 1 a 1. El coeficiente para la producción de espuma blanda en bloques se sitúa normalmente entre 95 y 115, si se trata de espumas viscoelásticas también por debajo. No obstante, un aumento del índice puede tener varios inconvenientes agravantes, además del aumento de la dureza deseado. De este modo, un aumento del grado de reticulación conduce en general a una permeabilidad al aire más reducida o a una proporción elevada de células cerradas. Además, una cantidad de isocianato elevada tiene el inconveniente de que se eleva la exotermia del proceso de espumado y, de este modo, se obtiene una temperatura interna más elevada en la espuma. Esto puede conducir a coloraciones en el núcleo (denominadas "quemaduras") o a la autoinflamación del bloque de espuma en el caso extremo. Una mayor cantidad de isocianato significa también un esfuerzo financiero adicional para el productor de espumas. Una proporción de células cerradas elevada de manera no deseada se obtiene también si se eleva la cantidad de catalizador de estaño para la mejor reticulación y, por consiguiente, para el aumento de la dureza. Otra posibilidad para elevar la reticulación y, por consiguiente, aumentar la dureza de la espuma blanda, consiste en el empleo de agentes de reticulación (denominados "reticulantes"). Los reticulantes son aditivos que representan casi siempre compuestos reactivos con isocianato altamente funcionales. No obstante, según la experiencia, un empleo de reticulantes también conduce siempre a proporción elevada de células cerradas. Esto se compensa en muchos casos mediante el empleo (al menos parcial) de TDI-65 (como se describe, por ejemplo, en el documento DE 3630225) o mediante el empleo adicional de aditivos de apertura de células (como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 637 605 o el documento WO 2014/120191). TDI-65 es una mezcla de 65 % de diisocianato de 2,4-tolueno y 35 % de diisocianato de 2,6-tolueno. Este se emplea como mezcla de isocianatos menos reactiva (en comparación con el TDI-80 convencional, que está constituido por 80 % de diisocianato de 2,4-tolueno y 20 % de diisocianato de 2,6-tolueno) para la apertura de células en formulaciones cerradas de espuma blanda de poliuretano. En muchos casos, tanto en el caso de empleo de TDI-65 como también en el caso de empleo de aditivos de apertura de células, el productor de espumas debe emplear, o bien instalar líneas de materias primas adicionales, ya que ambos componentes no se pueden elaborar sin más en recipientes de materias primas de los eductos habituales. Esto conduce a su vez a un considerable esfuerzo financiero adicional para la industria productora de espumas.

Por diversas razones, en colchones y muebles acolchados no es deseable una proporción elevada de células cerradas. Debido a una proporción elevada de células cerradas, un colchón pierde una gran parte de la actividad respiratoria, es decir, el colchón no puede absorber ni tampoco, por consiguiente, transportar agua. De noche, el cuerpo humano desprende humedad en forma de sudor y/o vapor de agua a su entorno (al menos aproximadamente 0,7 l de agua cada noche según entorno climático). Por lo tanto, para impedir una sudoración es muy importante que los materiales del colchón puedan difundir, o bien derivar y, por lo tanto, evacuar del cuerpo el líquido y/o las evaporaciones. De este modo se produce un clima seco y agradable en la cama. Por el contrario, si los materiales no tienen actividad respiratoria, si el material no deriva la humedad y/o es permeable al vapor, la comodidad en el sueño se reduce de manera inaceptable. Otro inconveniente agravante de una proporción demasiado elevada de células cerradas es una menor vida útil a esperar del mueble de asiento o del colchón. Debido a la utilización frecuente, las células de la espuma blanda de poliuretano se rompen bajo el efecto del cuerpo humano (el denominado "aplastamiento"). De este modo, la espuma pierde dureza y la deformación aumenta tras el efecto de la presión (el denominado ajuste de compresión). Esto conduce a huecos no deseados. Los huecos son depresiones que vuelven al estado de partida en todo caso después de algún tiempo, o ya no vuelven a este en absoluto, ya que la fuerza de recuperación necesaria se ha perdido.

Además, los materiales celulares con proporción elevada de células cerradas presentan una elasticidad reducida, lo que puede influir a su vez negativamente en la comodidad de un mueble de asiento.

El documento EP0263280A1 describe un procedimiento para la producción de materiales celulares blandos de poliuretano elásticos, de células abiertas, con dureza de indentación elevada, empleándose como mezcla de polioliol una mezcla constituida por 95 a 75 % en peso de un poliéter-polioliol que presenta grupos OH en posición terminal, de funcionalidad 2 - 4 y un índice de OH de 25 - 60, y 5 a 25 % en peso de un poliéter-polioliol al menos hexafuncional con un índice de OH de 150 - 200, que se ha modificado en posición terminal con 5 - 50 % en peso tras reacción de un alcohol de una funcionalidad de al menos 6 con óxido de propileno.

El documento WO2008002435A1 describe un procedimiento para la producción de espuma viscoelástica con baja elasticidad bajo empleo de un componente reactivo con isocianato que comprende 5 a 100 % en peso de al menos un

poliéter-poliol, que contiene 2 a 4 grupos hidroxilo reactivos por molécula, con un peso equivalente de 280 a 2000, siendo el poliéter-poliol el producto de alcoxilación de uno o varios compuestos orgánicos, que contiene al menos dos anillos aromáticos por compuesto, un promedio de 2 a 4 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso equivalente medio de 100 a 575.

5 El documento US20130225706A1 describe un sistema de reacción para la producción de una espuma de poliuretano viscoelástica, que comprende un componente reactivo con isocianato, que incluye

(i) en 10 a 50 % en peso uno o varios polioles ricos en óxido de propileno con peso equivalente reducido, que presentan un peso equivalente combinado en media numérica de 200 a 500;

10 (ii) en 45 a 80 % en peso uno o varios ricos en óxido de etileno, que presentan un peso equivalente combinado en media numérica de 200 a 800 y un contenido en óxido de etileno de 30 % en peso a 75 % en peso, y al menos uno de los siguientes:

(iii) en 10 a 30 % uno o varios polioles ricos en óxido de propileno con peso equivalente reducido, que presentan un peso equivalente combinado en media numérica de 800 a 2000; y

15 (iv) en 10 a 40 % en peso uno o varios polioles copoliméricos de óxido de propileno que contienen estireno-acrilonitrilo.

Ante estos antecedentes, la tarea concreta a solucionar de la presente invención era poner a disposición aditivos que posibilitaran un acceso sencillo a sistemas de poliuretano, preferentemente espumas de poliuretano, en especial espumas blandas en bloques de poliuretano de ascenso libre o espumas moldeadas con dureza mejorada con suficiente apertura de células. En especial, se entiende por apertura de células el hecho de que la permeabilidad a gases de la espuma de poliuretano según la invención ascienda preferentemente a 1 hasta 300 mm de columna de agua, preferentemente 3 a 250 mm de columna de agua en ajuste a la norma DIN EN ISO 4638:1993-07.

20 Sorprendentemente, ahora se descubrió que esta tarea se puede solucionar mediante el objeto de esta invención, concretamente un aditivo apropiado para el aumento de la dureza de espumas blandas de poliuretano, que contiene al menos un compuesto (V),

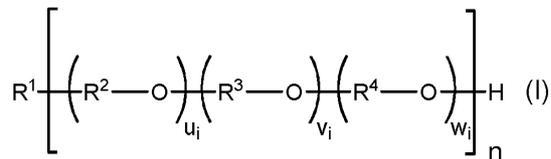
25 (i) que contiene al menos tres átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos,

(ii) presenta un índice de hidroxilo medio, determinado según la norma DIN 53240-1:2013-06, de 80-280 mg de KOH/g, preferentemente de 100 - 250 mg de KOH/g, y

(iii) contiene > 50 % en peso, por ejemplo ≥ 51 % en peso de óxido de etileno enlazado en la molécula, % en peso referido al contenido en óxido de alquileño total del compuesto,

30 presentando el compuesto (V) según la invención al menos 50 % de grupos OH primarios y seleccionándose este a partir de compuestos de la

Fórmula (I)

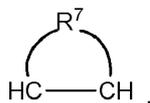


35 donde

40 R^1 = resto de sustancia iniciadora sin átomos de H activos para la alcoxilación, como preferentemente restos de moléculas de alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxiésteres, poliéter-polioles, poliéster-polioles, poliésteréter-polioles, polioles de policarbonato, polietileniminas, poliéter-aminas, poliéter-tioles, polioles de poliacrilato, aceite de ricino, de mono-, di- o triglicéridos de ácido ricinoleico, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos de alquilo C1-C24, que contienen en media al menos 3 grupos OH por molécula,

- R² CH₂-CH(CH₃),
 R³ CH₂-CH₂,
 R⁴ CH₂-CH(R⁵), CH(R⁶)-CH(R⁶), CH₂-C(R⁶)₂, C(R⁶)₂-C(R⁶)₂,

5



CH₂-CH-CH₂-R⁸, C₆H₆-CH-CH₂, C₆H₆-C(CH₃)-CH₂, resto de moléculas de grasas mono- o poliepoxiadas o aceites como mono-, di- y triglicéridos o resto de moléculas de ácidos grasos mono- o poliepoxiadas o sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄,

- 10 R⁵ resto alquilo C₂ a C₂₄, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,
 R⁶ resto alquilo C₂ a C₂₄, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,
 R⁷ resto alquilo C₃ a C₆, que está dispuesto linealmente,
 R⁸ OH, Cl, OCH₃, OCH₂-CH₃, O-CH₂-CH=CH₂, O-CH=CH₂

y considerándose

- 15 $u_i \geq 1$,
 $v_i \geq 1$,
 w_i números enteros de 0 - 400; en especial $w_i = 0$,
- n número entero de 3 a 25, preferentemente de 3 a 10, en especial 3 a 8,
- i número entero con $i = 1$ a n ,
- 20 siendo arbitrario el orden de componentes monoméricos en las cadenas poliméricas individuales 1 a n , y pudiendo estar compuestas las cadenas de n -polímero independientemente entre sí,
- estando en posición terminal el óxido de etileno enlazado en la molécula al menos en 90 %, % referido al óxido de etileno total enlazado en la molécula,
- 25 y conteniendo los compuestos (V) contenidos 55 a 99 % en peso de óxido de etileno y 1 a 45 % en peso de óxido de propileno, % en peso referido al contenido en óxido de alquileno total del compuesto (V) según la Fórmula (I).

En el sentido de esta invención, el concepto "aditivo" comprende una composición de aditivo que puede contener al menos un compuesto (V), como se describe anteriormente. En este caso, el aditivo total puede comprender exactamente uno de tales compuestos, el aditivo total puede estar constituido exactamente por uno de tales compuestos, el aditivo total puede comprender varios de estos compuestos (V) diferentes, el aditivo total puede estar constituido por varios de estos compuestos (V) diferentes. Además, el aditivo puede comprender otros componentes, como en especial uno o varios disolventes inorgánicos u orgánicos, preferentemente seleccionados a partir de agua, alcoholes, en especial poliéter-monoolos o -polioles, preferentemente constituida por sustancias iniciadoras H-funcionales en las que, por medio de alcoxilación, se adicionaron óxidos de alquileno (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono, preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, y que presentan un peso molecular preferentemente de 200 - 8000 g/mol, de modo preferente de 300 - 5000 g/mol, de modo especialmente preferente de 500 - 1000 g/mol, y un contenido en PO preferentemente de 10 - 100 % en peso, preferentemente de 50 - 100 % en peso, así como poliéster-monoolos o -polioles con un peso molecular en el intervalo de 200 a 4500 g/mol, glicoles, alcoxilatos, carbonatos, éteres, ésteres, hidrocarburos ramificados o lineales alifáticos o aromáticos y/o aceites de origen sintético y/o natural.

El objeto según la invención posibilita la disposición sorprendentemente sencilla de espuma de poliuretano con dureza mejorada, de modo preferente especialmente elevada, y suficiente apertura de células. La mejora de la dureza se refiere a la comparación con espumas de poliuretano que se produjeron sin aditivo según la invención, pero de modo análogo por lo demás. Se posibilita la puesta a disposición de espumas de calidad especialmente elevada con

estructura de espuma buena, estable y homogénea. Las espumas resultantes muestran como ventaja ulterior propiedades ignífugas convenientes, es decir, inhibidoras de fuego, o bien llamas, en caso de incendio, y presentan propiedades de envejecimiento mejoradas. Para la investigación de las propiedades de envejecimiento se desarrolló y se realizó un procedimiento en ajuste a la norma ISO 3385-1975. A tal efecto se comprimió una muestra de espuma 80000 veces hasta 70 % de su altura original y se calculó la pérdida de grosor y dureza (descripción detallada en la parte de ejemplos). Es igualmente ventajoso que se puede recurrir a las habituales instalaciones de producción en la puesta a disposición de la espuma de poliuretano. Otras ventajas de la invención consisten en que los aditivos según la invención son fáciles de manejar, en especial presentan una baja viscosidad y son ventajosamente estables a la hidrólisis, pobres en emisión y casi inodoros. Estos disponen de un amplio juego de elaboración y se pueden producir de manera reproducible según procedimientos estándar. El empleo según la invención del aditivo no conduce a efectos desfavorables en las propiedades físicas del material celular viscoelástico. En especial no se reducen resistencia a la tracción, deformación por presión, dilatación de la espuma.

Esto se refiere en especial a la puesta a disposición de espumas blandas en bloques de poliuretano, pero también se obtienen muy buenos resultados en el sentido de la invención en el caso de espumas de moldeo de PU (las denominadas espumas de PU moldeadas).

La espuma obtenible según la invención se distingue ventajosamente por una permeabilidad a gases (A), densidad (B), estructura porosa (C), tensión compresiva o dureza de indentación (D), así como estructura celular (E) adecuada para la aplicación.

Los materiales celulares blandos de poliuretano preferentes en el sentido de esta invención, obtenibles mediante empleo del aditivo según la invención, presentan preferentemente una permeabilidad a gases (A) de 1 a 300 mm de columna de agua, preferentemente 3 a 250 mm de columna de agua en ajuste a la norma DIN ISO 4638:1993-07, medida mediante medición de la diferencia de presión en el flujo a través de una muestra de espuma. A tal efecto se dispone un disco de espuma de 5 cm de grosor sobre un soporte liso. Se coloca una placa de 800 g de peso (10 cm x 10 cm) con perforación central (diámetro 2 cm) y una conexión tubular sobre la muestra de espuma. A través de la perforación central se conduce una corriente de aire constante de 8 l/min en la muestra de espuma. La diferencia de presión que se produce (relativa a la descarga sin impedimento) se calcula por medio de una columna de agua en un manómetro graduado. Cuanto más cerrada es la espuma, tanto mayor es la presión que se desarrolla y tanto se presiona hacia abajo el nivel de la columna de agua y tanto mayores son los valores medidos.

La densidad (B) de los materiales celulares de poliuretano preferentes según la invención, obtenible mediante empleo del aditivo según la invención, se sitúa preferentemente en 5 a 150 kg/m³, preferentemente en 10 a 130 kg/m³ y de modo especialmente preferente en 15 a 100 kg/m³, medida según la norma DIN EN ISO 845:2009-10.

La estructura porosa (C) (es decir, en el sentido de esta invención el número medio de células por 1 cm) de materiales celulares blandos de poliuretano obtenibles mediante empleo del aditivo según la invención asciende preferentemente a 5 hasta 25 células/cm y se determina ópticamente en un área de corte, medida según la norma DIN EN 15702.

Los materiales celulares blandos de poliuretano preferentes según la invención, obtenibles mediante empleo del aditivo según la invención, en el caso de una compresión del 40 %, presentan ventajosamente una tensión compresiva o dureza de indentación (D) de 0,1 kPa a 15 kPa, preferentemente 0,5 a 13 kPa, en especial de 2 a 11 kPa, determinada según la norma DIN EN ISO 3386-1:1997 + A1:2010.

La estructura celular (E) de los materiales celulares blandos de poliuretano preferentes según la invención, obtenibles mediante empleo del aditivo según la invención, es de células abiertas preferentemente en más de 80 % (medido según la norma DIN ISO 4590).

Los materiales celulares blandos de poliuretano especialmente preferentes en el sentido de esta invención, obtenibles mediante empleo del aditivo según la invención, presentan una permeabilidad a gases (A) de 1 a 300 mm de columna de agua, preferentemente 3 a 250 mm de columna de agua, una densidad (B) de 5 a 150 kg/m³, preferentemente de 10 a 130 kg/m³ y de modo especialmente preferente de 15 a 100 kg/m³, una estructura porosa (C) con 5 a 25 células/cm, una tensión compresiva o dureza de indentación (D) de 0,1 kPa a 15 kPa, preferentemente 0,5 a 13 kPa, en especial 2 a 11 kPa, así como una estructura celular (E) de células abiertas en más de 80 %, medidos (A) a (E) como se indica anteriormente en cada caso.

Según una forma preferente de realización de la invención, el compuesto (V) presenta una funcionalidad de 3-10, preferentemente 3-8. En el caso de empleo de varios compuestos (V) se pueden presentar funcionalidades que difieren de números enteros, que se refieren entonces a la mezcla empleada, como por ejemplo una funcionalidad de 3,1-10, por ejemplo 3,5 o 4,5.

En el sentido de esta invención, funcionalidad significa la presencia de un grupo funcional reactivo frente a isocianatos, a modo de ejemplo un grupo hidroxilo o amina. Por lo tanto, una funcionalidad de 3 describe un compuesto que presenta

tres grupos reactivos frente a isocianatos.

Según una forma preferente de realización de la invención, el compuesto (V) presenta predominantemente, es decir al menos 50 %, de modo especialmente preferente al menos 70 % de grupos OH primarios.

5 La relación de grupos OH terminales primarios respecto a secundarios y terciarios se puede determinar por medio de métodos de RMN. A tal efecto, las mediciones espectroscópicas de ^{13}C -RMN para la determinación de la relación de grupos OH primarios respecto a secundarios se pueden realizar según el método de ensayo estándar D4273-05 de ASTM International. La asignación de las señales individuales es común para el especialista y se puede confirmar a través del registro de un espectro de ^{13}C -APT-RMN o se puede efectuar, en caso dado, mediante comparación con las señales de sustancias de ejemplo apropiadas. De modo preferente, la determinación se efectúa como se describe a continuación con un espectrómetro de RMN con unidad informática y cargador de muestras con cabezal de muestra de 5 mm de la firma Bruker, tipo 400 MHz, QNP de 10 mm bajo empleo de tubitos de muestras de 5 mm y tapas de cierre de plástico para las mediciones de RMN de protones, así como tubitos de muestra de 10 mm y tapas de cierre de plástico para las mediciones de ^{13}C , ambos de la firma Norell Inc. La toma de muestras se efectúa por medio de pipetas Pasteur de la firma Brand. Como reactivos se emplean: deuterocloroformo (CDCl_3) de la firma Deutro, grado de deuterado 99,8 %, tamiz molecular A3 de la firma Merck (para la eliminación de restos de agua del disolvente). Las mediciones se realizan bajo empleo de los parámetros de medición indicados en la Tabla 1:

Tabla 1: Parámetro de medición para medición de NMR

	^1H NMR	^{13}C NMR
Cantidad de muestra	Aproximadamente 20 mg	Aproximadamente 1 g
Volumen de CDCl_3	Aproximadamente 1,25 mL	Aproximadamente 5 mL
Frecuencia de emisor	399,94 MHz	100,624 MHz
Tiempo de relajación	0 sec.	10 sec.
Transmisor Offset	1350,0 Hz	11000 Hz
Número de barridos	16	512
Anchura de líneas	0,3 Hz	1 Hz

20 A tal efecto se carga la cantidad de muestra indicada en un tubito de RMN limpio y se mezcla con el volumen de CDCl_3 indicado. Se cierra el tubito de muestra con la tapa de plástico y se homogeneiza la muestra mediante agitación. Después de desgasificarse, por ejemplo bajo utilización de un baño ultrasónico durante 1-5 segundos, se mide la muestra en el espectrómetro de RMN.

25 Según una forma especialmente preferente de realización de la invención, el óxido de etileno enlazado en el compuesto (V) está enlazado en posición terminal al menos en ≥ 90 %, en especial en 100%, preferentemente en forma de bloques, % referido al óxido de etileno total enlazado en la molécula. Para obtener un bloque terminal de óxido de etileno en posición terminal, como se describe en el Ejemplo 1, tras reacción completa del óxido de alquileo o de la mezcla de óxido de alquileo empleada en un bloque de dosificación conectado previamente y subsiguiente eliminación de los monómeros residuales excedentes, no transformados, bajo presión reducida, en un bloque de dosificación conectado posteriormente se añade exclusivamente óxido de etileno.

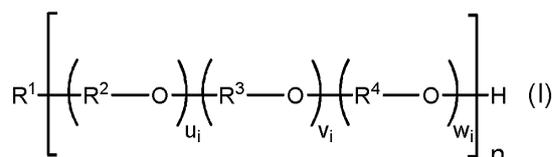
En el sentido de esta invención, "enlazado en posición terminal" significa que las cadenas poliméricas, que se construyen mediante alcoxilación, se cierran mediante un bloque terminal de óxido de etileno puro y las cadenas poliméricas presentan, por consiguiente, grupos OH primarios.

35 Corresponde a otra forma preferente de realización de la invención si en el caso del aditivo según la invención, en especial del compuesto (V), a temperatura ambiente ($T=20^\circ\text{C}$) y presión atmosférica, se trata de un líquido.

El procedimiento según la invención, los aditivos según la invención, así como su empleo, se describen más detalladamente a continuación por medio de formas de realización ventajosas. Si continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el ámbito de la presente invención se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se aportan datos en %, si no se indica lo contrario, se trata de datos en % en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario, se trata de media de masa media ponderal. Si no se indica lo contrario, la masa molar de los compuestos empleados se determinó en ajuste a la norma DIN 55672-1:2007-8 mediante cromatografía de permeación de gel (GPC), efectuándose el calibrado frente a un patrón de polipropilenglicol (76 - 6000 g/mol). La estructura de los compuestos empleados se determinó mediante

métodos de RMN, en especial mediante ^{13}C - y ^1H -RMN. Los índices de hidroxilo se pueden determinar mediante titrimetría según la norma DIN 53240-1:2013-06. Si en la presente invención se emplean fórmulas (moleculares) químicas, los índices indicados pueden representar tanto números absolutos como también valores medios. En el caso de compuestos poliméricos, los índices representan preferentemente valores medios. Si a continuación se indican valores de medición, si no se indica lo contrario, estas mediciones se han realizado en condiciones normales (25 °C y 1013 mbar).

El compuesto (V) según la invención se selecciona a partir de compuestos de la Fórmula (I).



10 donde

15 R^1 resto de sustancia iniciadora sin átomos de H activos para la alcoxilación, como por ejemplo restos de moléculas de alcoholes polivalentes, amins polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxiésteres, poliéter-poliolios, poliéster-
20 poliéster-poliolios, polioles de policarbonato, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo las denominadas Jeffamine® de Huntsman, como por ejemplo T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, como por ejemplo polieteramina T403, T5000), poliéter-tioles, polioles de poliacrilato, aceite de ricino, de mono-, di- o triglicéridos de ácido ricinoleico, mono-, di- o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄, que contienen en media al menos 3 grupos OH por molécula.

R^2 CH₂-CH(CH₃)

R^3 CH₂-CH₂

R^4 CH₂-CH(R⁵), CH(R⁶)-CH(R⁶), CH₂-C(R⁶)₂, C(R⁶)₂-C(R⁶)₂,



CH₂-CH-CH₂-R⁸, C₆H₆-CH-CH₂, C₆H₆-C(CH₃)-CH₂, resto de moléculas de grasas mono- o poliepoxiadas o aceites como mono-, di- y triglicéridos o resto de moléculas de ácidos grasos mono- o poliepoxiadas o sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄,

30 R^5 resto alquilo C₂ a C₂₄, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R^6 resto alquilo C₂ a C₂₄, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R^7 resto alquilo C₃ a C₆, que está dispuesto linealmente,

R^8 OH, Cl, OCH₃, OCH₂-CH₃, O-CH₂-CH=CH₂, O-CH=CH₂

y considerándose

35 $u_i \geq 1$,

$v_i \geq 1$,

w_i números enteros de 0 - 400; en especial $w_i = 0$.

n describe la funcionalidad y puede adoptar números enteros de 3 a 25, preferentemente de 3 a 10, en especial 3 a 8.

i presenta números enteros de $i = 1$ a n .

El orden de los componentes monoméricos en las cadenas de polímero individuales 1 a n - aparte de un bloque terminal de óxido de etileno preferente - es arbitrario. Adicionalmente se considera que las cadenas de n -polímero del aditivo pueden estar compuestas independientemente entre sí. Además se puede considerar que, durante la adición, no crecen todas, o solo crece una de las cadenas de n -polímero por medio de alcoxilación.

Si se emplean mezclas de sustancias iniciadoras, se pueden presentar diferentes estructuras de aditivos de la Fórmula general (I).

Si en la Fórmula (I) se considera $u_i, v_i, w_i, \neq 0$, o $u_i, v_i \neq 0$ y simultáneamente $w_i = 0$, los componentes individuales (R^2-O), (R^3-O) y (R^4-O) o (R^2-O) y (R^3-O) - aparte de un bloque terminal de óxido de etileno preferente - pueden estar enlazados en forma de bloques, de manera estrictamente alternante o en forma de gradientes.

El entorno químico de moléculas de óxido de alquileo individuales, es decir, la presencia de bloques de óxido de alquileo o una alternancia estricta de óxidos de alquileo empleados se puede determinar asimismo por medio de métodos de RMN. El procedimiento exacto es común para el especialista.

Los compuestos de la Fórmula (I) se pueden producir según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y bajo adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene preferentemente 3 o más átomos de hidrógeno reactivos enlazados, o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis, como por ejemplo pentacloruro de antimonio o fluoruro bórico-eterato, o mediante catálisis de cianuro metálico doble.

Para la producción de los aditivos según la invención se pueden emplear generalmente, por ejemplo, óxidos de alquileo (epóxidos) preferentemente con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata, a modo de ejemplo, de uno o varios compuestos seleccionados a partir del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poliepoxiadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C_1-C_{24} de ácidos grasos epoxidados, epoclorhidrina, glicidol y derivados de glicidol, como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo, así como alcoxisilanos epoxifuncionales, como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltriétoxissilano, 3-glicidiloxipropiltriétoxissilano, 3-glicidiloxipropiltriopoxissilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxissilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxissilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxissilano. Como óxidos de alquileo se emplean en especial óxido de etileno y óxido de propileno.

Como sustancias iniciadoras H-funcionales apropiadas se pueden emplear en especial compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Son grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos, a modo de ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, son preferentes -OH y -NH₂, es especialmente preferente -OH. Como sustancia iniciadora H-funcionales se emplea, a modo de ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados a partir del grupo constituido por alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxiésteres, poliéter-poliolios, poliéster-poliolios, poliésteréter-poliolios, poliolios de poliéter-policarbonato, polietileniminas, poliéter aminas (por ejemplo las denominadas Jeffamine® de Huntsman, como por ejemplo T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, como por ejemplo polieteramina T403, T5000), poliéter-tioles, poliolios de poliácrlato, aceite de ricino, mono-, di- y/o triglicéridos de ácido ricinoleico, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente y ésteres de ácidos grasos de alquilo C_1-C_{24} que contienen en media al menos 3 grupos OH por molécula.

Son alcoholes polivalentes apropiados como sustancias iniciadoras H-funcionales, a modo de ejemplo, alcoholes trivalentes (como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetravalentes (como por ejemplo pentaeritrita o diglicerina); polialcoholes (como por ejemplo sorbita, otras hexitas o pentitas, sacarosa u otros mono-, oligo- o polisacáridos, como por ejemplo almidón, hidrolizados de almidón, celulosa o derivados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en especial aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes citados previamente con diferentes cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales también se pueden seleccionar a partir de la clase de sustancias de poliéter-poliolios, en especial aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Son preferentes poliéter-poliolios que están constituidos por unidades óxido de etileno y óxido de propileno recurrentes, preferentemente con

una proporción de 35 a 100 %, unidades óxido de propileno, de modo especialmente preferente con una proporción de 50 a 100 % de unidades óxido de propileno. A este respecto se puede tratar de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros alternantes o en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Son poliéter-poliolios apropiados, constituidos por unidades óxido de propileno y/u óxido de etileno recurrentes, a modo de ejemplo, los poliéter-poliolios Desmophen®, Arcol® de la firma Bayer MaterialScience o los poliéter-poliolios Voranol™ de la firma Dow Chemical.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales también se pueden seleccionar a partir de la clase de sustancias de poliéster-poliolios, en especial aquellos con un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como poliéster-poliolios se pueden emplear al menos poliésteres trifuncionales. Los poliéster-poliolios están constituidos preferentemente por unidades ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácidos se emplean, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido cítrico o mezclas de los citados ácidos y/o anhídridos. Como componentes alcohólicos se emplean, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita o mezclas de los citados alcoholes. Si se emplean como componentes alcohólicos poliéter-poliolios polivalentes se obtienen poliésteréter-poliolios, que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la producción de los aditivos (I). Preferentemente se emplean poliéter-poliolios con Mn = 150 a 2000 g/mol para la producción de poliésteréter-poliolios.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales presentan en general una funcionalidad (es decir, un número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 3 a 10, preferentemente de 3 a 8. Las sustancias iniciadoras H-funcionales se emplean por separado o como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales preferentes son alcoholes, como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol, sacarosa, productos de reacción de alcoholes con ϵ -caprolactona, por ejemplo productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerina con ϵ -caprolactona, productos de reacción de pentaeritrita con ϵ -caprolactona, productos de reacción de sorbitol con ϵ -caprolactona, así como productos de reacción de sacarosa con ϵ -caprolactona.

Los compuestos (V) preferentes según la invención presentan una funcionalidad de al menos 3, preferentemente de 3 a 10 y de modo muy especialmente preferente de 3 a 8. En el caso de empleo de varios compuestos (V) se pueden presentar funcionalidades que difieren de números enteros, que se refieren entonces a la mezcla empleada, como por ejemplo una funcionalidad de 3,1-10, por ejemplo 3,5 o 4,5.

Los compuestos (V) preferentes según la invención presentan un peso molecular promedio en número de 600 a 6000, preferentemente 650 a 5000, de modo especialmente preferente 670 a 4500. Esto corresponde a una forma preferente de realización de la invención. Los pesos moleculares promedio en número indicados anteriormente son pesos moleculares promedio en número determinados en ajuste a la norma DIN 55672-1:2007-8 mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), efectuándose el calibrado contra un patrón de polipropilenglicol (76 - 6000 g/mol). Los compuestos (V) según la invención contienen preferentemente 60 a 85 % en peso de óxido de etileno y 15 a 40 % en peso de óxido de propileno, % en peso referido al contenido en óxido de alquileo total del compuesto (V) según la Fórmula (I).

La cantidad de composición de aditivos se selecciona preferentemente de modo que se empleen 0,1 a 10 partes en peso, en especial 0,5 a 8 partes en peso de compuestos (V) por 100 partes de polioliol empleado en total. En el sentido de la invención se diferencia entre el compuesto (V) y otros polioliolios. También el compuesto (V) es un polioliol. En la relación cuantitativa citada anteriormente, la expresión de polioliol empleado en total se refiere al polioliol que es diferente al compuesto (V).

El sistema de PU, en especial la espuma de PU, se genera preferentemente espumándose una mezcla que contiene al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, al menos un agente propulsor y/o agua, al menos un componente de isocianato y una mezcla de polioliolios en presencia del aditivo según la invención.

Además de los componentes ya citados, la mezcla puede presentar otros componentes habituales, como por ejemplo opcionalmente (otros) agentes propulsores, opcionalmente prepolímeros, opcionalmente agentes ignífugos y opcionalmente otros aditivos (que son diferentes a los citados en la composición de aditivos según la invención), como por ejemplo materiales de relleno, emulsionantes, que se basan preferentemente en la reacción de compuestos hidroxifuncionales con isocianato, estabilizadores, como por ejemplo estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores orgánicos que contienen Si y que no contienen Si, y agentes tensioactivos, reductores de la viscosidad, colorantes, reticulantes, antioxidantes, estabilizadores UV o antiestáticos. Para la producción de los diferentes tipos de material celular blando de poliuretano, es decir, materiales celulares blandos de poliuretano en caliente, en frío o de éster, es evidente que el especialista selecciona correspondientemente las sustancias necesarias a tal efecto, como por ejemplo isocianato, polioliol, prepolímero, estabilizadores, etc., para obtener el tipo de material celular blando de poliuretano deseado.

A continuación se indica una serie de derechos de propiedad, los componentes y procedimientos apropiados para la producción de los diferentes tipos de material celular blando de poliuretano, es decir, materiales celulares blandos de poliuretano en caliente, en frío, así como de éster, a los que se hace referencia en su totalidad: EP 0152878 A1, EP 0409035 A2, DE 102005050473 A1, DE 19629161 A1, DE 3508292 A1, DE 4444898 A1, EP 1061095 A1, EP 0532939 B1, EP 0867464 B1, EP 1683831 A1 y DE 102007046860 A1.

A modo de ejemplo, en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo 7, Polyurethane, editorial Carl-Hanser Múnich, 1ª edición 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993 se encuentran otros datos sobre sustancias de partida, catalizadores, así como adyuvantes y aditivos empleables.

Los siguientes compuestos, componentes y aditivos se citan únicamente de manera ejemplar y se pueden sustituir por otras sustancias conocidas por el especialista.

Otros tensioactivos que se pueden emplear ventajosamente en la producción según la invención de materiales celulares de poliuretano se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir del grupo que comprende agentes tensioactivos no iónicos y/o agentes tensioactivos anfóteros.

Según la invención, como agentes tensioactivos se pueden emplear también emulsionantes poliméricos, como poliacrilatos de polialquilpolioxialquilo, polivinilpirrolidonas o acetatos de polivinilo. Del mismo modo, como agentes tensioactivos/emulsionantes se pueden emplear prepolímeros que se emplean mediante reacción de cantidades reducidas de isocianatos con polioles (los denominados oligouretanos), y que se presentan preferentemente disueltos en polioles.

Como estabilizadores de espuma se pueden emplear preferentemente aquellos que son conocidos por el estado de la técnica y a los que también se puede recurrir habitualmente para la estabilización de espuma de poliuretano. A este respecto se puede tratar tanto de estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores y agentes tensioactivos orgánicos que contienen Si y que no contienen Si y agentes tensioactivos. Los estabilizadores que contienen Si se pueden diferenciar además si el bloque de polioxialquilenos está enlazado con el bloque de polisiloxano mediante un enlace C-Si estable a la hidrólisis (como por ejemplo en el documento EP 2 182 020) o el enlace C-O-Si menos estable a la hidrólisis. Los polímeros mixtos en bloques de SiC-polisiloxano-polioxialquilenos empleables para la estabilización de espuma de poliuretano se pueden producir, por ejemplo, mediante hidrosililación catalizada con metales nobles de polioxialquilenos insaturados con siloxanos SiH funcionales, los denominados siloxanos de hidrógeno, como se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 1520870. La hidrosililación se puede realizar por lotes o de manera continua, como se describe, a modo de ejemplo, en el documento DE 19859759 C1.

Muchas otras publicaciones, como por ejemplo los documentos EP 0493836 A1, US 5565194 o EP 1350804, dan a conocer respectivamente polímeros mixtos en bloques de polisiloxano-polioxialquilenos de composición especial para el cumplimiento de perfiles de requisitos específicos para estabilizadores de espuma en diversas formulaciones de espuma de poliuretano.

Como biocidas se pueden emplear productos comerciales, como clorofeno, benzoisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-s-triazina), clorometilisotiazolinona, metilisotiazolinona o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano, que son conocidos bajo los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.

Agentes tensioactivos apropiados en el sentido de esta invención son todas las sustancias que se consideran apropiadas a tal efecto en el estado de la técnica. A modo de ejemplo, son agentes ignífugos preferentes compuestos de fósforo orgánicos, a modo de ejemplo líquidos, como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, por ejemplo fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP), fosfato tris(1,3-dicloro-2-propilo) (TDCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), o sustancias sólidas como polifosfato amónico (APP) y fósforo rojo. Por lo demás, como agentes ignífugos son apropiados compuestos halogenados, a modo de ejemplo polioles halogenados, así como sustancias sólidas como grafito hinchado y melamina. Todos estos agentes ignífugos y las combinaciones de estos se pueden utilizar ventajosamente en el sentido de esta invención, incluyéndose también todos los agentes ignífugos disponibles comercialmente de las firmas Great Lakes Solutions (Chemtura) (por ejemplo: DP-54™, Firemaster® BZ-54 HP, Firemaster® 550, Firemaster® 552, Firemaster® 600, Firemaster® 602, Reofos® 50, Reofos® 65, Reofos® 95, Kronitex® CDP), ICL Industrial Products (z.B.: FR-513, FR-1210, FR-1410, Fyrol™ FR-2, Fyrol™ 38, Fyrol™ HF-5, Fyrol™ A300TB, Fyrol™ PCF, Fyrol™ PNX, Fyrol™ PNX-LE), Clariant (por ejemplo: Exolit® OP 550 o Exolit® OP 560).

Todos los componentes excepto los polioles e isocianatos se pueden mezclar para dar una disolución de activador antes del espumado. Esta contiene preferentemente, entre otros, el aditivo empleable según la invención, estabilizadores, catalizadores, o bien una combinación de catalizadores, el agente propulsor, a modo de ejemplo agua, así como eventualmente otros aditivos, como agentes ignífugos, colores, biocidas, etc., según receta del material

celular blando de poliuretano. También tal disolución de activador puede ser una composición según la invención.

En el caso de los agentes propulsores se diferencia entre agentes propulsores químicos y físicos. A los agentes propulsores químicos pertenece, por ejemplo, agua, cuya reacción con los grupos isocianato conduce a la formación de CO₂. La densidad aparente del material celular se puede controlar mediante la cantidad de agua añadida, situándose las cantidades de empleo de agua preferentes entre 0,5 y 10 partes, preferentemente entre 1 y 7 partes, de modo especialmente preferentes entre 1 y 5 partes, referidas a 100,0 partes de polioli. Además, de manera alternativa y/o también adicionalmente se pueden emplear agentes propulsores físicos. En este caso se trata de líquidos que son inertes frente a los componentes de la receta y presentan puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 50 °C, en especial entre -50 °C y 30 °C a presión atmosférica, de modo que se evaporan bajo la influencia de la reacción de poliadición exotérmica. Son ejemplos de tales líquidos, preferentemente empleables, cetonas como acetona y/o metiletilcetona, hidrocarburos, como n-, iso- o ciclopentano, n- o iso-butano y propano, ciclohexano, éteres, como dimetiléter y dietiléter, hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, tetrafluoroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano, pentafluorobutano, hexafluorobutano y/o dicloromonofluoroetano, triclorofluorometano, diclorotetrafluoroetano y 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. Por lo demás, también se puede emplear dióxido de carbono. También se pueden utilizar mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. El espumado se puede desarrollar tanto bajo presión normal como también bajo presión reducida (tecnología VPF).

En este caso, la cantidad de agente propulsor físico se sitúa preferentemente en el intervalo entre 1 y 30 partes en peso, en especial entre 1 y 15 partes en peso, la cantidad de agua se sitúa preferentemente en el intervalo entre 0,5 y 10 partes en peso, en especial 1 a 5 partes en peso. De los agentes propulsores físicos es preferente dióxido de carbono, que se emplea preferentemente en combinación con agua como agente propulsor químico.

La disolución de activador según la invención puede contener adicionalmente todos los aditivos conocidos para disoluciones de activador habituales en el estado de la técnica. Los aditivos se pueden seleccionar a partir del grupo que comprende agentes ignífugos, antioxidantes, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, agentes de apertura de células, reticulantes y similares.

Para la producción de una espuma blanda de poliuretano se hace reaccionar preferentemente una mezcla (combinación) de polioli, isocianato di- o polifuncional, aditivo según la invención, catalizador de amina, compuesto orgánico de potasio, zinc y/o estaño u otros catalizadores que contienen metal, estabilizador, agente propulsor, preferentemente agua para la formación de CO₂ y, en caso necesario, adición de agentes propulsores físicos, en caso dado bajo adición de agentes ignífugos, antioxidantes, estabilizadores UV, pastas de color, biocidas, materiales de relleno, reticulantes u otros adyuvantes de elaboración habituales. Tal mezcla representa asimismo un objeto de la invención. Una mezcla que comprende el aditivo a emplear según la invención y polioli representa asimismo un objeto de la invención.

Como isocianatos se pueden emplear compuestos de isocianato orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato. Generalmente entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos polivalentes conocidos en sí. De modo especialmente preferente se emplean isocianatos en un intervalo de 60 a 140 % en moles, respecto a la suma de componentes que consumen isocianato.

En particular cítense de manera ejemplar: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianatos cicloalifáticos, como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,2'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de toluileno. Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear por separado o en forma de sus mezclas.

También es posible emplear isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros, los denominados isocianatos modificados.

Han dado especialmente buen resultado como poliisocianatos orgánicos y, por lo tanto, se aplican preferentemente: diisocianato de toluileno, mezclas de isómeros de diisocianato de difenilmetano, mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno o diisocianato de toluileno con diisocianato de difenilmetano y/o poliisocianato de polifenilpolimetileno o los denominados prepolímeros.

Se pueden emplear tanto TDI (mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno) como también MDI (diisocianato de 4,4'-difenilmetano). El denominado "MDI crudo" o "MDI polimérico" contiene, además del isómero 4,4', también los isómeros 2,4' y 2,2', así como productos de número de núcleos más elevado. Se denomina "MDI puro" productos de dos núcleos predominantemente a partir de mezclas de isómeros 2,4' y 4,4', o bien su prepolímeros.

5 Otros isocianatos apropiados se dan a conocer en el documento de patente EP 1095968, al que se hace referencia en su totalidad en este caso.

Se presenta una forma de realización especialmente preferente si se emplea TDI-80 como componente de isocianato.

Se denominan reticulantes compuestos polifuncionales de bajo peso molecular, reactivos frente a isocianatos. Por ejemplo, son apropiados compuestos polifuncionales, en especial di- y trifuncionales, con pesos moleculares de 62 a 1000 g/mol, preferentemente 62 a 600 g/mol. A modo de ejemplo se emplean di- y trialcanolaminas, como dietanolamina y trietanolamina, diaminas alifáticas y aromáticas, como por ejemplo etilendiamina, butilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetanos 3,3'-dialquilsustituidos, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y preferentemente dioles y trioles alifáticos con 2 a 6 átomos de carbono, como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexametilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina y trimetilolpropano o aceite de ricino o pentaeritrita, así como alcoholes de valencia superior, como alcoholes sacáricos, a modo de ejemplo sacarosa, glucosa o sorbita y compuestos alcoxilados de todos los ejemplos citados anteriormente.

10
15

Los aditivos según la invención se pueden emplear en especial en el espumado en bloques. Se pueden emplear todos los procedimientos conocidos por el especialista para la producción de materiales celulares blandos de poliuretano de ascenso libre. De este modo, por ejemplo el proceso de espumado se puede efectuar en sentido tanto horizontal como también vertical en instalaciones discontinuas o continuas. Las composiciones de aditivos empleables según la invención se pueden utilizar para la tecnología de CO₂. El empleo en máquinas de baja presión y alta presión es posible pudiéndose dosificar las formulaciones según la invención tanto directamente en la cámara de mezclado como también mezclarse uno de los componentes que llegan después a la cámara de mezclado ya antes de la cámara de mezclado. El mezclado se puede efectuar también en el tanque de materias primas.

20

Son polioles apropiados como componente de polioli en el sentido de la presente invención todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, preferentemente grupos OH, así como sus preparados. Son polioles preferentes todos los poliéter-polioles y poliéster-polioles empleados habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en especial materiales celulares de poliuretano.

25

A este respecto se puede tratar, por ejemplo, de poliéter- o poliéster-polioles que portan típicamente 2 a 8 grupos OH por molécula y pueden contener, además de carbono, hidrógeno y oxígeno, también heteroátomos como nitrógeno, fósforo o halógenos; preferentemente se emplean poliéter-polioles. Tales polioles se pueden producir según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y bajo adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos enlazados, o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis, como por ejemplo pentacloruro de antimonio o fluoruro bórico-eterato, o mediante catálisis de cianuro metálico doble. Los óxidos de alquileo apropiados contienen 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son ejemplos tetrahydrofurano, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-, o bien 2,3-butileno; preferentemente se emplean óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden emplear por separado, sucesivamente de manera alternante o como mezclas. Como sustancias iniciadoras H-funcionales se emplean en especial alcoholes y/o aminas polifuncionales. Los alcoholes empleados preferentemente son alcoholes divalentes, a modo de ejemplo etilenglicol, propilenglicol, o butanodiol, alcoholes trivalentes, a modo de ejemplo glicerina, trimetilolpropano o aceite de ricino o pentaeritrita, así como alcoholes de valencia más elevada, como alcoholes sacáricos, a modo de ejemplo sacarosa, glucosa o sorbita. Las aminas empleadas preferentemente son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, propilendiamina, aminas aromáticas, a modo de ejemplo tolulendiamina o diaminodifenilmetano, así como aminoalcoholes, como etanolamina o dietanolamina.

30
35
40
45

Los poliéster-polioles se pueden sintetizar mediante reacción de policondensación o mediante polimerización por apertura de anillo. Como componentes ácidos se emplean, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido hexahydroftálico o mezclas de los citados ácidos y/o anhídridos. Como componentes alcohólicos se emplean, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita o mezclas de los citados alcoholes. Si se emplean como componentes alcohólicos poliéter-polioles divalentes o polivalentes se obtienen poliésteréter-polioles, que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la producción de polioles de poliéter-carbonato. Preferentemente se emplean poliéter-polioles con Mn = 150 a 2000 g/mol para la producción de poliésteréter-polioles.

50
55

Los poliéter-polioles, preferentemente polioxipropileno-polioxietileno-polioles, poseen típicamente una funcionalidad de 2 a 8 y pesos moleculares promedio en número preferentemente en el intervalo de 500 a 8000, preferentemente 800 a

4500. Otros polioles son conocidos por el especialista y se pueden extraer, por ejemplo, de los documentos EP-A-0 380 993 o US-A-3 346557, a los que se hace referencia en su totalidad.

5 Para la producción de materiales celulares blandos de poliuretano altamente elásticos (espuma fría) se emplean preferentemente alcoholes de poliéter di- y/o trifuncionales, que presentan preferentemente más de 50 % en moles de grupos hidroxilo primarios, referido a la suma de grupos hidroxilo, en especial aquellos con un bloque de óxido de etileno en el extremo de la cadena o aquellos que se basan solo en óxido de etileno.

10 Para la producción de materiales celulares blandos en bloques se emplean preferentemente alcoholes de poliéter di- y/o trifuncionales, que presentan grupos hidroxilo secundarios preferentemente en más de 80 % en moles, en especial aquellos con un bloque de óxido de propileno o bloque de óxido de propileno y etileno estadístico en el extremo de la cadena o aquellos que se basan solo en bloques de óxido de propileno.

15 Otra clase de polioles son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de poliol con isocianato en una proporción molar de 100 a 1 hasta 5 a 1, preferentemente 50 a 1 hasta 10 a 1. Tales prepolímeros se emplean preferentemente disueltos en poliol, correspondiendo el poliol preferentemente al poliol empleado para la producción de los prepolímeros. Los denominados polioles de cuerpos de relleno (polioles poliméricos) representan otra clase de polioles. Estos se distinguen por que contienen materiales de relleno orgánicos sólidos hasta un contenido en sustancia sólida de 40 % en peso o más en distribución dispersa. Se emplean entre otros: polioles de SAN: estos son polioles altamente reactivos que contienen un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN) dispersado.

Polioles de PHD: estos son polioles altamente reactivos que contienen poliurea asimismo en forma dispersada.

20 Polioles de PIPA: Estos son polioles altamente reactivos que contienen un poliuretano, a modo de ejemplo formado mediante reacción in situ de un isocianato con una alcanolamina en un poliol convencional, en forma dispersada.

25 La proporción de cuerpo sólido, que se sitúa preferentemente entre 5 y 40 % en peso, referido al poliol según aplicación, es responsable de una apertura de células mejorada, de modo que el poliol se vuelve espumable de manera controlada en especial con TDI y no se produce una contracción de las espumas. De este modo, el cuerpo sólido actúa como auxiliar de proceso esencial. Otra función consiste en controlar la dureza a través de la proporción de sustancia sólida, ya que proporciones de cuerpo sólido más elevadas ocasionan una dureza de espuma más elevada.

Las formulaciones con polioles que contienen sustancia sólida presentan una estabilidad propia claramente menor y, por lo tanto, también requieren adicionalmente una estabilización física además de la estabilización química mediante la reacción de reticulación.

30 Según contenido en sustancia sólida de los polioles, estos se emplean por separado o en mezcla con los polioles no rellenos citados anteriormente.

35 Los denominados polioles autocatalíticos, en especial poliéter-polioles autocatalíticos, representan otra clase de polioles empleables. Tales polioles se basan, por ejemplo, en bloques de poliéter, preferentemente en bloques de óxido de etileno y/u óxido de propileno, y además contienen grupos funcionales activos catalíticamente, como por ejemplo grupos funcionales nitrogenados, en especial grupos amina, preferentemente funciones amina terciarias, grupos urea y/o heterociclos que contienen átomos de nitrógeno. Mediante el empleo de tales polioles autocatalíticos en la producción de sistemas de poliuretano, en especial de materiales celulares de poliuretano, preferentemente de materiales celulares blandos de poliuretano, en caso dado según aplicación, la cantidad requerida de catalizadores, en caso dado empleados adicionalmente, se puede reducir y/o se puede adaptar a las propiedades de espuma especiales deseadas. Los polioles apropiados se describen en los documentos WO0158976 (A1), WO2005063841 (A1), WO0222702 (A1), WO2006055396 (A1), WO03029320 (A1), WO0158976 (A1), US6924321 (B2), US6762274 (B2), EP2104696 (B1), WO2004060956 (A1) o WO2013102053 (A1) y se pueden adquirir, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Voractiv™ y/o SpecFlex™ Activ en la firma Dow.

45 Como agentes propulsores se pueden emplear los agentes propulsores conocidos. En la producción de la espuma de poliuretano se emplean preferentemente agua, cloruro de metileno, pentano, alcanos, alcanos halogenados, acetona y/o dióxido de carbono como agentes propulsores.

El agua se puede añadir directamente a la mezcla, o bien añadir a la mezcla conjuntamente como componente secundario de uno de los eductos, como por ejemplo el componente de poliol.

50 Además de agentes propulsores físicos y, en caso dado agua, también se pueden emplear otros agentes propulsores químicos, que reaccionan con isocianatos bajo formación de gas, como por ejemplo ácido fórmico.

En el ámbito de esta invención se pueden emplear como catalizadores, por ejemplo, aquellos catalizadores para las

reacciones isocianato-poliol (formación de uretano) y/o isocianato-agua (formación de amina y dióxido de carbono) y/o la dimerización de isocianato (formación de uretdiona), trimerización de isocianato (formación de isocianurato), isocianato-isocianato con eliminación de CO₂ (formación de carbodiimida) y/o isocianato-amina (formación de urea) y/o reacciones de reticulación "secundarias" como isocianato-uretano (formación de alofanato) y/o isocianato-urea (formación de biuret) y/o isocianato-carbodiimida (formación de uretimida). Los catalizadores apropiados en el sentido de la presente invención son, a modo de ejemplo, sustancias que catalizan una de las reacciones citadas anteriormente, en especial la reacción de gelificación (isocianato-poliol), la reacción de propulsión (isocianato-agua) y/o la di-, o bien trimerización de isocianato. Tales catalizadores son preferentemente compuestos nitrogenados, en especial aminas y sales de amonio, y/o compuestos que contienen metal.

En el sentido de la presente invención, los compuestos nitrogenados apropiados como catalizadores, a continuación también denominados catalizadores nitrogenados, son todos los compuestos nitrogenados según el estado de la técnica que catalizan una de las reacciones de isocianato citadas anteriormente y/o se pueden emplear para la producción de poliuretanos, en especial de materiales celulares de poliuretano.

Son ejemplos de compuestos nitrogenados apropiados como catalizadores en el sentido de la presente invención preferentemente aminas, en especial aminas terciarias o compuestos que contienen uno o varios grupos amina terciarios, como, entre otras las aminas trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N,N-dimetilaminoetilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilen-1,2-diamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilen-1,3-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N",N"-pentametildietilentriamina, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminopropil-N',N'-dipropano-2-olamina, 2-[[3-(dimetilamino)propil]metilamino]etanol, 3-(2-dimetilamino)etoxi)propilamina, N,N-Bis[3-(dimetilamino)propil]-amina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentriamina, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, N,N-bis[3-(dimetilamino)propil]-N',N'-dimetilpropano-1,3-diamina, trietilendiamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octano-2-metanol, N,N'-dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-(2-hidroxi)propil)imidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-metilimidazol, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, N-etil-2,2-dimetil-2-silamorfolina, N-(2-aminoetil)morfolina, N-(2-hidroxi)etil)morfolina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, N,N'-dimetilpiperazina, N-(2-hidroxi)etil)piperazina, N-(2-aminoetil)piperazina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminoetanol, 3-dimetilamino-1-propanol, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N-dietilaminoetoxiethanol, bis(2-dimetilaminoetiléter), N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)bis(2-aminoetil)éter, N,N,N'-trimetil-N-3'-aminopropil(bisaminoetil)éter, tris(dimetilaminopropil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, N-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,4,6-triazabicyclo[3.3.0]oct-4-eno, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, terc-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, guanidina, 3-dimetilaminopropilurea, 1,3-bis[3-(dimetilamino)propil]urea, dicarbamato de bis-N,N-(dimetilamino)etoxi)isoforona, 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. Los catalizadores nitrogenados apropiados, según el estado de la técnica, se pueden adquirir, por ejemplo, en la firma Evonik bajo el nombre comercial TEGOAMIN®.

Según aplicación puede ser preferente que en la producción según la invención de materiales celulares de poliuretano viscoelásticos se empleen catalizadores nitrogenados cuaternizados y/o protonados, en especial aminas terciarias cuaternizadas y/o protonadas.

Para la posible cuaternización de catalizadores nitrogenados se pueden emplear todos los reactivos conocidos como reactivo de cuaternización. Como agentes de cuaternización se emplean preferentemente agentes de alquilación, como por ejemplo sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo, preferentemente agentes de metilación, como especialmente sulfato de dimetilo. Asimismo, se puede cuaternizar con óxidos de alquileo, como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, preferentemente con subsiguiente neutralización con ácidos inorgánicos u orgánicos.

En tanto estén cuaternizados, los catalizadores nitrogenados pueden presentar cuaternización simple o múltiple. Preferentemente, los catalizadores cuaternizados presentan cuaternización simple. En el caso de cuaternización simple, los catalizadores nitrogenados están cuaternizados preferentemente en un átomo de nitrógeno terciario.

Los catalizadores nitrogenados se pueden transformar en los correspondientes compuestos protonados mediante reacción con ácidos orgánicos o inorgánicos. Estos compuestos protonados pueden ser preferentes, por ejemplo, si se debe conseguir, por ejemplo, una reacción de poliuretano retardada o si la mezcla de reacción debe tener un comportamiento de fluidez mejorado en la aplicación.

Como ácidos orgánicos se pueden emplear, por ejemplo, todos los ácidos orgánicos citados a continuación, a modo de ejemplo ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono (aromáticos o alifáticos, lineales o ramificados), a modo de ejemplo ácido fórmico, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido salicílico y ácido neodecanoico, o también ácidos poliméricos, como por ejemplo ácidos poliacrílicos o polimetacrílicos. Como ácidos inorgánicos se pueden emplear, por ejemplo, ácidos basados en fósforo, ácidos basados en azufre o ácidos basados en boro.

Sin embargo, el empleo de catalizadores nitrogenados, que no están cuaternizados o protonados es especialmente

preferente en el sentido de esta invención.

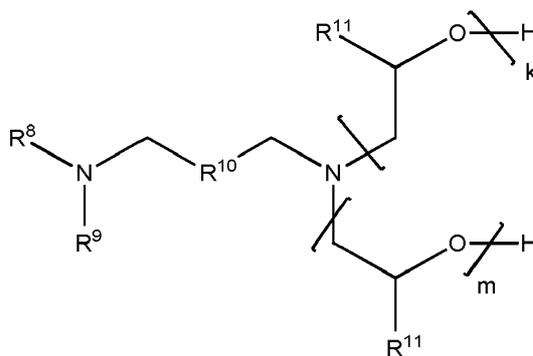
- 5 En el sentido de la presente invención, los compuestos que contienen metal apropiados como catalizadores, a continuación también denominados catalizadores que contienen metal, son todos los compuestos que contienen metal según el estado de la técnica que catalizan una de las reacciones de isocianato citadas anteriormente y/o se pueden emplear para la producción de poliuretanos, en especial de materiales celulares de poliuretano. Estos se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir del grupo de compuestos orgánicos metálicos u organometálicos, sales orgánicas metálicas u organometálicas, sales metálicas orgánicas, sales metálicas inorgánicas, así como a partir del grupo de compuestos de coordinación que contienen metal cargados o no cargados, en especial de los complejos de metal-quelato.
- 10 En el sentido de esta invención, la expresión "compuestos orgánicos metálicos u organometálicos" comprende en especial el empleo de compuestos que contienen metal, que disponen de un enlace directo carbono-metal, en este caso denominados también organilos metálicos (por ejemplo organilos de estaño) o compuestos metálicos orgánicos, o bien organometálicos (por ejemplo compuestos de organoestaño). En el sentido de esta invención, la expresión "sales organometálicas u orgánicas metálicas" comprende en especial el empleo de compuestos orgánicos metálicos u organometálicos con carácter de sal, es decir, compuestos iónicos en los que el anión o el catión es de naturaleza orgánica metálica (por ejemplo óxidos de organoestaño, cloruros de organoestaño o carboxilatos de organoestaño).
- 15 En el sentido de esta invención, la expresión "sales metálicas orgánicas" comprende en especial el empleo de compuestos que contienen metal, que no disponen de un enlace directo carbono-metal y simultáneamente son sales metálicas en las que el anión o el catión es un compuesto orgánico (por ejemplo carboxilatos de estaño (II)). En el sentido de esta invención, la expresión "sales metálicas inorgánicas" comprende en especial el empleo de compuestos que contienen metal o de sales metálicas, en las que ni el anión ni el catión es un compuesto orgánico, por ejemplo cloruros metálicos (por ejemplo cloruro de estaño (II)), óxidos metálicos puros o mixtos, es decir, que contienen varios metales (por ejemplo óxidos de estaño) y/o silicatos o aluminosilicatos metálicos. En el sentido de esta invención, la expresión "compuesto de coordinación" comprende en especial el empleo de compuestos que contienen metal, que están constituidos por una o varias partículas centrales y uno o varios ligandos, siendo las partículas centrales metales cargados o no cargados (por ejemplo complejos de metal, o bien estaño-amina). En el sentido de esta invención, la expresión "complejos metal-quelato" comprende en especial el empleo de compuestos de coordinación que contienen metal, que presentan ligandos con al menos dos puntos de coordinación o enlace con el centro metálico (por ejemplo complejos de metal, o bien estaño-poliamina, o metal, o bien estaño-poliéter).
- 20
- 25
- 30 Los compuestos que contienen metal apropiados, en especial como se definen anteriormente, como catalizadores adicionales en el sentido de la presente invención se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir de todos los compuestos que contienen metal que comprenden litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio, titanio, zirconio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, mercurio, aluminio, galio, indio, germanio, estaño, plomo y/o bismuto, en especial sodio, potasio, magnesio, calcio, titanio, zirconio, molibdeno, wolframio, zinc, aluminio, estaño y/o bismuto, de modo especialmente preferente estaño, bismuto, zinc y/o potasio.
- 35

- Las sales metálicas orgánicas y sales de metal orgánicas apropiadas, como se definen anteriormente, como catalizadores en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, sales de organoestaño, estaño, zinc, bismuto y potasio, en especial los correspondientes carboxilatos, alcoholatos, tiolatos y mercaptoacetatos metálicos, como por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), dilaurato de dioctilestaño (DOTDL), dineodecanoato de dimetilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dineodecanoato de dioctilestaño, dioleato de dibutilestaño, bis-n-laurilmercáptido de dibutilestaño, bis-n-laurilmercáptido de dimetilestaño, tris-2-etilhexilmercaptoacetato de monometilestaño, bis-2-etilhexilmercaptoacetato de dimetilestaño, bis-2-etilhexilmercaptoacetato de dibutilestaño, bis-isooctilmercaptoacetato de dioctilestaño, acetato de estaño (II), 2-etilhexanoato de estaño (II) (octoato de estaño (II)), isononanoato de estaño (II) (3,5,5-trimetilhexanoato de estaño (II)), neodecanoato de estaño (II), ricinoleato de estaño (II), oleato de estaño (II), acetato de zinc (II), 2-etilhexanoato de zinc (II) (octoato de zinc (II)), isononatoato de zinc (II) (3,5,5-trimetilhexanoato de zinc (II)), neodecanoato de zinc (II), ricinoleato de zinc (II), acetato de bismuto, 2-etilhexanoato de bismuto, octoato de bismuto, isononanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, formiato de potasio, acetato de potasio, 2-etilhexanoato de potasio (octoato de potasio), isononanoato de potasio, neodecanoato de potasio y/o ricinoleato de potasio.
- 40
- 45
- 50 En la producción según la invención de materiales celulares viscoelásticos puede ser preferente excluir el empleo de sales metálicas orgánicas, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño.

- Por regla general, los catalizadores que contienen metal apropiados se seleccionan de modo que no presenten olor propio molesto, que sean esencialmente inofensivos desde el punto de vista toxicológico y que los sistemas de poliuretano resultantes, en especial espumas de poliuretano, presenten emisiones debidas al catalizador lo más reducidas posible.
- 55

En la producción según la invención de materiales celulares de poliuretano viscoelásticos, según tipo de aplicación puede ser preferente emplear catalizadores incorporables/reactivos o de peso molecular elevado. Tales catalizadores se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir del grupo de compuestos que contienen metal, preferentemente a partir

del grupo de compuestos que contienen estaño, zinc, bismuto y/o potasio, en especial a partir del grupo de carboxilatos metálicos de los metales citados anteriormente, como por ejemplo de sales de estaño, zinc, bismuto y/o potasio de ácido isononanoico, ácido neodecanoico, ácido ricinoleico y/o ácido oleico, y/o a partir del grupo de compuestos nitrogenados, en especial a partir del grupo de aminas pobres en emisión y/o de compuestos pobres en emisión que contienen uno o varios grupos amina terciarios, a modo de ejemplo descritos mediante las aminas dimetilaminoetanol, N,N-dimetil-N',N'-di(2-hidroxiopropil)-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter, 6-dimetilaminoetil-1-hexanol, N-(2-hidroxiopropil)imidazol, N-(3-amino-propil)imidazol, aminopropil-2-metilimidazol, N,N,N'-trimetilaminoetanolamina, 2-(2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, derivados de N-(dimetil-3-aminopropil)urea y alquilaminooxamidas, como bis-(N-(N',N'-dimetilaminopropil))oxamida, bis-(N-(N',N'-dimetilaminoetil))-oxamida, bis-(N-(N', N'-imidazolidinilpropil)oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilaminoetil))-oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilaminopropil)oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilaminoetil)oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilimino-1-metilpropil)oxamida, bis-(N-(3-morfolinopropilil)-oxamida y sus productos de reacción con óxidos de alquileo, preferentemente con un peso molar en el intervalo entre 160 y 500 g/mol, así como compuestos de la fórmula general:



con

$R^8, R^9 = -C_aH_{2a+i}$ con $a = 1 - 4$ para grupos acíclicos

$R^8, R^9 = -C_bH_cN_d-$ con $b = 3 - 7$, $c = 6 - 14$, $d = 0 - 2$ para grupos cíclicos

$R^{10} = C_eH_fO_g$ con $e = 0 - 4$, $f = 0 - 8$, $g = 0 - 2$

$R^{11} = -H, -CH_3, -C_2H_5$

$k, m =$ igual o diferente a $1 - 5$.

Tales catalizadores y/o mezclas se ofrecen en el comercio, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffcat[®] ZF-10, Lupragen[®] DMEA, Lupragen[®] API, Toyocat[®] RX 20 y Toyocat[®] RX 21, DABCO[®] RP 202, DABCO[®] RP 204, DABCO[®] NE 300, DABCO[®] NE 310, DABCO[®] NE 400, DABCO[®] NE 500, DABCO[®] NE 600, DABCO[®] NE 1060 y DABCO[®] NE 2039, Niax[®] EF 860, Niax[®] EF 890, Niax[®] EF 700, Niax[®] EF 705, Niax[®] EF 708, Niax[®] EF 600, Niax[®] EF 602, Kosmos[®] 54, Kosmos[®] EF, y Tegoamin[®] ZE 1.

Las cantidades de empleo de catalizadores apropiadas se ajustan al tipo de catalizador y se sitúan preferentemente en el intervalo de 0,005 a 10,0 pphp, de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,01 a 5,00 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso de poliol), o bien 0,10 a 10,0 pphp para sales potásicas.

Según aplicación puede ser preferente que en la producción según la invención de materiales celulares de poliuretano se empleen uno o varios catalizadores nitrogenados y/o catalizadores que contienen metal. Si se emplea más de un catalizador, los catalizadores se pueden emplear en cualquier mezcla entre sí. A este respecto, los catalizadores se pueden emplear por separado durante el espumado, por ejemplo en el sentido de una dosificación previa en el cabezal de mezclado, y/o como combinación de catalizadores mezclada previamente.

En el sentido de esta invención, la expresión "combinación de catalizadores mezclada previamente", a continuación también denominada combinación de catalizadores, comprende en especial mezclas acabadas de catalizadores que contienen metal y/o catalizadores nitrogenados y/o correspondientes catalizadores nitrogenados protonados y/o cuaternizados, así como opcionalmente otras sustancias constitutivas u otros aditivos, como por ejemplo agua, disolventes orgánicos, ácidos para el bloqueo de las aminas, emulsionantes, agentes tensioactivos, agentes propulsores, antioxidantes, agentes ignífugos, estabilizadores y/o siloxanos, preferentemente poliéter-siloxanos, que ya se presentan como tales antes del espumado y no se deben añadir como componentes aislados durante el proceso

de espumado.

5 Según aplicación puede ser preferente que de la suma de todos los catalizadores nitrogenados empleados frente a la suma de catalizadores que contienen metal, en especial catalizadores de potasio, zinc y/o estaño, resulte una proporción cuantitativa molar de 1:0,05 a 0,05:1, preferentemente 1:0,07 a 0,07:1 y de modo especialmente preferente 1:0,1 a 0,1:1.

Para evitar una reacción de los componentes entre sí, en especial una reacción de catalizadores nitrogenados con catalizadores que contienen metal, en especial catalizadores de potasio, zinc y/o estaño, puede ser preferente almacenar estos componentes por separado y suministrar entonces simultánea o sucesivamente la mezcla de reacción de isocianato y polioliol.

10 Asimismo, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano mediante reacción de

(a) uno o varios componentes de polioliol con

(b) uno o varios componentes de isocianato, en presencia

(c) del aditivo según la invención, como se describe anteriormente,

15 (d) de catalizadores,

(e) de agua y, en caso dado, agentes propulsores orgánicos,

(g) de estabilizadores y, en caso dado, emulsionantes y

(f) en caso dado de otros aditivos.

20 El procedimiento posibilita la puesta a disposición de espumas de poliuretano con dureza elevada y suficiente apertura de células, así como estabilidad al envejecimiento mejorada.

En el sentido de la invención se diferencia entre el compuesto (V) y otros componentes de polioliol. También el compuesto (V) es un componente de polioliol. En el procedimiento citado anteriormente, el concepto "componentes de polioliol" comprende tal polioliol diferente al compuesto (V).

25 Con el sistema de poliuretano según la invención, en especial la espuma de poliuretano, son accesibles artículos que contienen este sistema de espuma, en especial espuma de poliuretano, o están constituidos por este. Estos artículos representan otro objeto de esta invención. Tales artículos son en especial acolchados de muebles o colchones.

30 Otro objeto de esta invención es además una espuma de poliuretano, que contiene los productos de reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, actuando como reticulante al menos un compuesto (V) de la Fórmula (I), como se describe exactamente con anterioridad, en especial una espuma de poliuretano obtenible conforme al procedimiento según la invención como se describe anteriormente.

35 Otro objeto de la invención es el empleo de la espuma de poliuretano según la invención como espuma de embalaje, colchón, acolchado de muebles, material en espacios interiores de vehículos, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, revestimiento interno de automóviles, material de absorción acústico, suelas de zapatos, espuma para el reverso de alfombras, espuma de filtros, o para la producción de productos correspondientes, en especial como material en espacios interiores de vehículos. Es especialmente preferente el empleo como colchón, acolchado de muebles, material en espacios interiores de vehículos, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, material de absorción acústico, o para la producción de productos correspondientes, en especial como material en espacios interiores de vehículos.

40 Una composición preferente según la invención para la producción de un sistema de poliuretano, en especial de espuma de poliuretano, puede contener polioliol en cantidades de 25 a 80 % en peso, agua en cantidades de 1 a 5 % en peso, catalizador en cantidades de 0,05 a 1 % en peso, agente propulsor físico en cantidades de 0 a 25 % en peso (por ejemplo 0,1 a 25 % en peso), estabilizadores (como por ejemplo estabilizadores que contienen Si y que no contienen Si, en especial estabilizadores orgánicos que contienen Si y que no contienen Si y agentes tensioactivos) en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, isocianato en cantidades de 20 a 50 % en peso y compuestos (V) según la invención en cantidades de 0,001 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso.

45 Respecto a otras formas preferentes de realización de la composición citada asimismo remítase explícitamente a la

descripción anterior.

Otro objeto de la invención es el empleo de un aditivo según la invención para la mejora de la dureza de espuma blanda de poliuretano y/o para la mejora de las propiedades de envejecimiento de espuma blanda de poliuretano en el transcurso de la producción de espuma. En este caso se consigue la mejora de la dureza de espuma blanda de poliuretano con suficiente apertura de células. En especial, se entiende por apertura de células el hecho de que la permeabilidad a gases de la espuma de poliuretano según la invención ascienda preferentemente a 1 hasta 300 mm de columna de agua, preferentemente 3 a 250 mm de columna de agua en ajuste a la norma DIN EN ISO 4638:1993-07. El empleo del aditivo según la invención posibilita una mejora de la dureza en el sentido de que la dureza del material celular es más elevada que la de aquel material celular que se puso a disposición sin el aditivo según la invención, pero de modo análogo por lo demás. La mejora de las propiedades de envejecimiento de espuma blanda de poliuretano se refiere en especial a la tensión mecánica del material celular y, para la investigación de las propiedades de envejecimiento, se puede realizar precisamente un procedimiento en ajuste a la norma ISO 3385-1975, en el que se comprime una muestra de espuma 80000 veces hasta el 70 % de su altura original y se calcula la pérdida de grosor y dureza. El empleo del aditivo según la invención posibilita una mejora de las propiedades de envejecimiento en el sentido de que la pérdida de grosor y dureza del material celular es más reducida que la de aquel material celular que se puso a disposición sin el aditivo según la invención, pero de modo análogo por lo demás.

A continuación se explica más detalladamente el objeto de la presente invención por medio de ejemplos, sin que el objeto de la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares.

Ejemplos

20 Producción de los aditivos según la invención

Ejemplo 1 (según la invención)

En un autoclave de agitación de 10 l se dispusieron 500 g de pentaeritrita y 110 g de disolución acuosa de hidróxido potásico (47 %) y se formó el alcoholato a 90°C y a presión reducida (25 mbar) durante 1 hora. Se compensó la presión con nitrógeno y se aumentó la temperatura de reacción a 120°C y se añadieron con dosificación 1705 g de óxido de propileno a velocidad constante durante 4 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 2 horas se eliminaron los monómeros residuales bajo presión reducida (1 mbar, 30 minutos, 110°C). Después de aplicar a presión 2,8 bar de nitrógeno para la inertización, en un segundo bloque se añadieron con dosificación 5173 g de óxido de etileno durante 4 horas a 120°C. Tras un tiempo de reacción posterior de 2 horas y una nueva eliminación de monómeros residuales bajo presión reducida (1 mbar, 30 minutos, 110°C) se hidrolizó el producto crudo, se neutralizó con ácido fosfórico y a continuación se destiló en vacío y se filtró. El producto obtenido de este modo poseía un índice de hidroxilo de 209,4 mg de KOH/g, un contenido en grupos hidroxilo primarios de 92 % de los grupos hidroxilo totales y un contenido en agua residual de 0,02 % en peso, referido al peso total del producto. La proporción de óxido de etileno en la molécula ascendía a 75 % en peso, referido al contenido en óxido de alquileno total.

Ejemplo 2

En un autoclave de agitación de 10 l se dispusieron 500 g de sorbitol y 30 g de disolución acuosa de hidróxido potásico (47 %) y se formó el alcoholato a 90°C y a presión reducida (25 mbar) durante 1 hora. Se compensó la presión con nitrógeno y se aumentó la temperatura de reacción a 120°C y se añadió con dosificación una mezcla de 1910 g de óxido de propileno y 2173 g de óxido de etileno a velocidad constante durante 5 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 3 horas se eliminaron los monómeros residuales bajo presión reducida (1 mbar, 60 minutos, 110°C). A continuación se hidrolizó el producto crudo, se neutralizó con ácido fosfórico y seguidamente se destiló en vacío y se filtró. El producto obtenido de este modo poseía un índice de hidroxilo de 202,1 mg de KOH/g, un contenido en grupos hidroxilo primarios de 36 % de los grupos hidroxilo totales y un contenido en agua residual de 0,01 % en peso, referido al peso total del producto. La proporción de óxido de etileno en la molécula ascendía a 53 % en peso, referido al contenido en óxido de alquileno total.

45 Ejemplo 3 (no correspondiente a la invención)

En un autoclave de agitación de 10 l se dispusieron 500 g de sorbitol y 30 g de disolución acuosa de hidróxido potásico (47 %) y se formó el alcoholato a 90°C y a presión reducida (25 mbar) durante 1 hora. Se compensó la presión con nitrógeno y se aumentó la temperatura de reacción a 120°C y se añadieron con dosificación 3820 g de óxido de propileno a velocidad constante durante 5 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 2 horas se eliminaron los monómeros residuales bajo presión reducida (1 mbar, 30 minutos, 110°C). A continuación se hidrolizó el producto crudo, se neutralizó con ácido fosfórico y seguidamente se destiló en vacío y se filtró. El producto obtenido de este modo poseía un índice de hidroxilo de 214,5 mg de KOH/g, un contenido en grupos hidroxilo primarios de 0 % de los grupos hidroxilo totales y un contenido en agua residual de 0,02 % en peso, referido al peso total del producto. La

proporción de óxido de etileno en la molécula ascendía a 0 % en peso, referido al contenido en óxido de alquileo total.

Producción de las espumas de poliuretano

5 En los ensayos técnicos de aplicación se emplearon cuatro formulaciones típicas para espumas de poliuretano viscoelásticas, que presentaban la siguiente composición:

Tabla 2: Formulación I para aplicaciones de espuma blanda en bloques de TDI80 (25 kg/m³)

Formulación I	Partes en masa (pphp)
Arcol® 1104 ¹⁾	100-X
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <110>	variable ³⁾
Agua	3,8
TEGOAMIN® B75 ⁴⁾	0,15
KOSMOS® 29 ⁵⁾	0,18
TEGOSTAB® B 8158 ⁶⁾	0,8
Aditivo endurecedor de espuma ⁷⁾	X

¹⁾ disponible en la firma Bayer MaterialScience, a este respecto se trata de un poliéter-poliol basado en glicerina con un índice de OH de 56 mg de KOH/g.
²⁾ Diisocianato de toluileno T 80 (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6) de la firma Bayer Material Science, 3 mPa·s, 48 % de NCO, funcionalidad 2.
³⁾ La cantidad de TDI se debe adaptar al aditivo endurecedor de espuma empleado según índice de OH. No obstante, el índice de TDI en el caso de empleo de la Formulación I asciende siempre a <110>.
⁴⁾ Catalizador de amina de la firma Evonik Industries AG.
⁵⁾ Catalizador de estaño, disponible en la firma Evonik Industries AG: sal de estaño(II) de ácido 2-etilhexanoico.
⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, disponible en la firma Evonik Industries AG.
⁷⁾ Como endurecedor de espuma se emplean el aditivo según la invención descrito en el Ejemplo 1, el aditivo descrito en el Ejemplo 2 y el aditivo no correspondiente a la invención descrito en el Ejemplo 3.

Tabla 3: Formulación II para aplicaciones de espuma blanda en bloques de TDI80 (16 kg/m³)

10

Formulación II	Partes en masa (pphp)
Voranol® CP 3322 ⁸⁾	100-X
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <110>	variable ³⁾
Agua	5,2
TEGOAMIN® 33 ⁴⁾	0,15
Cloruro de metileno	7,5
KOSMOS® 29 ⁵⁾	0,25
TEGOSTAB® B 8158 ⁶⁾	1,3
Aditivo endurecedor de espuma ⁷⁾	X

²⁾ Diisocianato de toluileno T 80 (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6) de la firma Bayer MaterialScience, 3 mPa·s, 48 % de NCO, funcionalidad 2.
³⁾ La cantidad de TDI se debe adaptar al aditivo endurecedor de espuma empleado según índice de OH. No obstante, el índice de TDI en el caso de empleo de la Formulación II asciende siempre a <110>.
⁴⁾ Catalizador de amina de la firma Evonik Industries AG.
⁵⁾ Catalizador de estaño, disponible en la firma Evonik Industries AG: sal de estaño(II) de ácido 2-etilhexanoico.
⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, disponible en la firma Evonik Industries AG.
⁷⁾ Como endurecedor de espuma se emplean el aditivo según la invención descrito en el Ejemplo 1, el aditivo descrito en el Ejemplo 2 y el aditivo no correspondiente a la invención descrito en el Ejemplo 3.
⁸⁾ disponible en la firma Dow Chemical, a este respecto se trata de un poliéter-poliol basado en glicerina con un índice de OH de 48 mg de KOH/g.

ES 2 931 312 T3

Tabla 4: Formulación III para aplicaciones de espuma blanda en bloques de TDI para la investigación del envejecimiento de materiales celulares (16 kg/m³)

Formulación III	Partes en masa (pphp)
Arcol® 1104 ¹⁾	100-X
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <115>	variable ³⁾
Agua	5
TEGOAMIN® 33 ⁴⁾	0,13
Cloruro de metileno	7,84
KOSMOS® 29 ⁵⁾	variable ⁹⁾
TEGOSTAB® B 8228 ⁶⁾	1,68
Aditivo endurecedor de espuma ⁷⁾	X

¹⁾ disponible en la firma Bayer MaterialScience, a este respecto se trata de un poliéter-poliol basado en glicerina con un índice de OH de 56 mg de KOH/g.
²⁾ Diisocianato de toluileno T 80 (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6) de la firma Bayer MaterialScience, 3 mPa·s, 48 % de NCO, funcionalidad 2.
³⁾ La cantidad de TDI se debe adaptar al aditivo endurecedor de espuma empleado según índice de OH. No obstante, el índice de TDI en el caso de empleo de la Formulación III asciende siempre a <115>.
⁴⁾ Catalizador de amina de la firma Evonik Industries AG.
⁵⁾ Catalizador de estaño, disponible en la firma Evonik Industries AG: sal de estaño(II) de ácido 2-etilhexanoico.
⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, disponible en la firma Evonik Industries AG.
⁷⁾ Como endurecedor de espuma se emplean el aditivo según la invención descrito en el Ejemplo 1, el aditivo descrito en el Ejemplo 2 y el aditivo no correspondiente a la invención descrito en el Ejemplo 3.
⁹⁾ Con fines comparativos se debían producir espumas con dureza y porosidad comparables. Para poder producir estas con índice idéntico se varió la cantidad de catalizador de estaño en los espumados individuales.

Tabla 5: Formulación IV para aplicaciones de espuma blanda en bloques de TDI80 propulsada con CO₂ (18 kg/m³)

Formulación IV	Partes en masa (pphp)
Voranol® CP 3322 ⁸⁾	100
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <108>	variable ³⁾
Agua	5
TEGOAMIN® B 75 ⁴⁾	0,11
KOSMOS® 29 ⁵⁾	0,24
Dióxido de carbono	2,04
TEGOSTAB® B 8255 ⁶⁾	1,1
Aditivo endurecedor de espuma ⁷⁾	X

²⁾ Diisocianato de toluileno T 80 (80 % de isómero 2,4, 20 % de isómero 2,6) de la firma Bayer MaterialScience, 3 mPa·s, 48 % de NCO, funcionalidad 2.
³⁾ La cantidad de TDI se debe adaptar al aditivo endurecedor de espuma empleado según índice de OH. No obstante, el índice de TDI en el caso de empleo de la Formulación IV asciende siempre a <108>.
⁴⁾ Catalizador de amina de la firma Evonik Industries AG.
⁵⁾ Catalizador de estaño, disponible en la firma Evonik Industries AG: sal de estaño(II) de ácido 2-etilhexanoico.
⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, disponible en la firma Evonik Industries AG.
⁷⁾ Como endurecedor de espuma se emplean el aditivo según la invención descrito en el Ejemplo 1, el aditivo descrito en el Ejemplo 2 y el aditivo no correspondiente a la invención descrito en el Ejemplo 3.
⁸⁾ disponible en la firma Dow Chemical, a este respecto se trata de un poliéter-poliol basado en glicerina con un índice de OH de 48 mg de KOH/g.

5

Realización general para la producción de las espumas

Las espumas de poliuretano en este estudio se produjeron como espumas manuales en el laboratorio o en instalaciones de espumado discontinuo en caja. La producción de las espumas se efectuó según los siguientes datos a 22 °C y 753 mm de Hg de aire comprimido. Los materiales celulares producidos según las Formulaciones I y II se produjeron en el laboratorio mediante espumados manuales. Para la producción de las espumas de poliuretano según la Formulación I se emplearon respectivamente 400 g de polioliol, para la producción de las espumas de poliuretano

10

según la Formulación II se emplearon respectivamente 200 g de polioli. Las espumas de poliuretano obtenidas según la Formulación III se produjeron mediante espumado discontinuo en caja en una maquina Cofama basándose en 9 kg de polioli (vol. de la caja de espumado 1 m³). Las espumas obtenidas según la Formulación IV se produjeron mediante espumado discontinuo en caja en una máquina de alta presión Hennecke con tecnología NovaFlex®. Para la producción de las espumas de poliuretano según la Formulación IV se emplearon respectivamente 500 g de polioli, los demás componentes de la formulación se convirtieron correspondientemente. En este caso, a modo de ejemplo 1,0 parte (1,0 pphp) de un componente significaba 1 g de esta sustancia por cada 100 g de polioli.

Para los materiales celulares según la Formulación I y II producidos como espumas manuales en el laboratorio se dispusieron en un vaso de cartón el catalizador de estaño 2-etilhexanoato de estaño (II), los polioles, el agua, los catalizadores de amina y el respectivo aditivo, y estos se mezclaron durante 60 s con un agitador de disco a 1000 rpm. A continuación se añadió el isocianato y se incorporó con el mismo agitador durante 7 s a 2500 rpm. En este caso, la mezcla comenzó a espumar en el vaso. Por lo tanto, esta se vertió directamente en una caja de espumado revestida con papel una vez concluida la agitación. Esta tiene una superficie base de 30 x 30 cm y una altura de 30 cm. La espuma ascendió tras el vertido en la caja de espumado. En el caso ideal, la espuma se deshinchó al alcanzar la máxima altura de ascenso y después descendió ligeramente. En este caso se conservó la membrana celular de las burbujas de espuma y la estructura celular de poros abiertos del material celular.

Para los materiales celulares según la Formulación III producidos en la máquina Cofama se dispusieron los polioles, el agua, los catalizadores de amina y el respectivo aditivo, y estos se mezclaron durante 60 s con un disco Dissolver a 500 rpm. A continuación se añadió el catalizador de estaño 2-etilhexanoato de estaño(II) y se agitó la mezcla con el mismo agitado durante 20 s a 500 rpm. A continuación se añadió el isocianato y se incorporó con el mismo agitador durante 5 s a 500 rpm. A través de una salida cónica se trasladó la mezcla de reacción a la caja de espumado. Esta tiene una superficie base de 1 m x 1 m y una altura de 1 m. La espuma ascendió tras el vertido en la caja de espumado. En el caso ideal, la espuma se deshinchó al alcanzar la máxima altura de ascenso y después descendió ligeramente. En este caso se conservó la membrana celular de las burbujas de espuma y la estructura celular de poros abiertos del material celular.

Para los materiales celulares según la Formulación IV producidos en la máquina Hennecke Novaflex se seleccionaron los siguientes parámetros:

Emisión	4500 g/min
Diámetro de cremador	40 mm
Nitrógeno	20 NI/min
Presión de cámara de mezclado	6 bar

Paquete de tamices	Apertura [%]	Tamaño de orificio [μ]
Tamiz previo	16	85
Tamiz de trabajo 1	3,5	100
Tamiz de trabajo 2	2	100
Tamiz de cierre	23	100

30 Ensayos técnicos de aplicación

Las espumas producidas se valoraron por medio de las siguientes propiedades físicas:

a) descenso del material celular tras el final de la fase de ascenso (= recaída).

La recaída, o bien el ascenso posterior, resulta de la diferencia de la altura de espuma tras deshinchado directo y 3 minutos tras el deshinchado de la espuma. La altura de espuma se mide en este caso mediante una aguja fijada a una cinta métrica sobre el máximo en la mitad de la cima de espuma. A este respecto, un valor negativo describe el descenso de la espuma tras el deshinchado, un valor positivo describe correspondientemente el ascenso posterior de la espuma.

b) Altura de la espuma es la altura de la espuma formada que asciende libremente después de 3 minutos. La altura de la espuma se indica en centímetros (cm).

c) Tiempo de ascenso
El intervalo de tiempo entre el final del mezclado de los componentes de reacción y el deshinchado de la espuma de poliuretano.

d) Peso volumétrico
La determinación se efectúa, como se describe en la norma DIN EN ISO 845:2009-10, mediante medición de la densidad aparente. El peso volumétrico se indica en kg/m³.

e) Porosidad

La permeabilidad al aire de la espuma se calculó en ajuste a la norma DIN EN ISO 4638:1993-07 mediante una medición de la presión dinámica en el material celular. La presión dinámica medida se indicó en mm de columna de agua, caracterizando los valores de presión dinámica menores la espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de 0 a 300 mm.

La medición de la presión dinámica se efectuó por medio de un aparato que comprendía una fuente de nitrógeno, una válvula reductora con manómetro, un tornillo de regulación de flujo, un frasco de lavado, un dispositivo de medición de flujo, una pieza en T, una tobera acoplada y un tubo de vidrio escalado en el que se carga agua. La tobera acoplada presenta una longitud de canto de 100 x 100 mm, un peso de 800 g, una anchura libre de la abertura de salida de 5 mm una anchura libre del anillo acoplado inferior de 20 mm y un diámetro externo del anillo acoplado inferior de 30 mm.

La medición se efectúa mediante ajuste de la presión previa de nitrógeno por válvula reductora a 1 bar y regulación de la cantidad de flujo a 480 l/h. La cantidad de agua en el tubo de vidrio escalado se ajusta de modo que no se desarrolle ni se pueda leer una diferencia de presión. Para la medición del cuerpo de ensayo con una dimensión de 250 x 250 x 50 mm se coloca la tobera acoplada en los ángulos del cuerpo de ensayo haciendo coincidir los cantos, así como una vez en el centro (estimado) del cuerpo de ensayo (respectivamente sobre el lado con la mayor superficie). Se lee cuando se ha ajustado una presión dinámica constante.

La evaluación se efectúa mediante cálculo del valor medio a través de los cinco valores de medición obtenidos.

f) Número de células por cm (número de células): Esta se determina ópticamente sobre un área de corte (medida según la norma DIN EN 15702).

g) Dureza

1) Como dureza de indentación CLD 40% según la norma DIN EN ISO 3386-1:1997 + A1:2010. La indicación de los valores de medición se efectúa en kilopascales (kPa).

2) Como dureza de impresión según la norma DIN EN ISO 2439:2008. La indicación de los valores de medición se efectúa en Newton (N).

h) Resistencia a la tracción y alargamiento de rotura según la norma DIN EN ISO 1798:2008. La indicación de los valores de medición de la resistencia a la tracción se efectúa en kilopascales (kPa), la del alargamiento de rotura en porcentaje (%).

i) Elasticidad de rebote según la norma DIN EN ISO 8307:2007. La indicación de los valores de medición se efectúa en porcentaje (%).

Investigación de las propiedades de envejecimiento de las espumas de poliuretano obtenidas

Para investigar las propiedades de envejecimiento de los materiales celulares obtenidos se compararon espumas de poliuretano que se elaboraron según la Formulación III bajo empleo de 9 kg de polioliol en un proceso discontinuo de espumado en caja. A este respecto se compararon espumas que contenían el aditivo según la invención (sintetizado según los Ejemplos 1), el aditivo según el Ejemplo 2, el aditivo no correspondiente a la invención (sintetizado según el Ejemplo 3) o que no contenían ningún aditivo endurecedor de espuma como referencia. Todas las espumas se tenían obtener con el mismo índice (índice de TDI <115>) y presentar una dureza de impresión comparable (determinable según la norma DIN EN ISO 2439:2008) y una permeabilidad al aire comparable (calculada en ajuste a la norma DIN EN ISO 4638:1993-07 mediante una medición de la presión dinámica). Para conseguir esto se varió la cantidad de catalizador de estaño en los espumados individuales. La espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma se produjo con 0,28 pphp de KOSMOS® 29 (catalizador de estaño, disponible en la firma Evonik Industries AG: sal de estaño(II) del ácido 2-etilhexanoico), mientras que las espumas que contenían 3 pphp del aditivo endurecedor de espuma según el Ejemplo 1, o bien 3 pphp del aditivo según el Ejemplo 2, se produjeron con una cantidad de 0,22 pphp de KOSMOS® 29. La espuma que se produjo con 3 partes de aditivo según el Ejemplo 3 no correspondiente a la invención contenía únicamente 0,18 pphp de KOSMOS® 29.

Para la investigación de las propiedades de envejecimiento se desarrolló y se realizó un procedimiento en ajuste a la norma ISO 3385-1975. A tal efecto se comprimió una muestra de espuma de 380 mm x 380 mm x 50 mm de tamaño 80000 veces con una frecuencia de 70 ciclos por minuto hasta 70 % de su altura original, y se destensó esta de nuevo. A continuación se calculó la pérdida de grosor de la espuma y la pérdida de dureza de impresión.

Resultados de los espumados

El aditivo del Ejemplo 1 según la invención, el aditivo del Ejemplo 2, así como el aditivo descrito en el Ejemplo 3, no correspondiente a la invención, se examinaron en las Formulaciones I - IV. Las espumas sintetizadas en las Formulaciones I, II y IV se produjeron respectivamente con 3 pphp y con 5 pphp del aditivo endurecedor de espuma y

ES 2 931 312 T3

se compararon con espumas de referencia que no contenían aditivo endurecedor de espuma. Las espumas que se produjeron según la Formulación III para el examen de las propiedades de envejecimiento contenían únicamente 3 pphp de aditivo endurecedor de espuma y se compararon con una espuma de referencia que no contenía aditivo endurecedor de espuma. Los resultados de los ensayos técnicos de aplicación para las diferentes formulaciones y los diferentes aditivos empleados se reproducen en las Tablas 1 a 4.

5

Tabla 6: Resultados de espumado en el caso de empleo de diferentes aditivos endurecedores de espuma según la Formulación I

Nº	Aditivo	Cantidad de empleo [pphp]		Tiempo de ascenso [s]	Altura de ascenso [cm]	Recatida [cm]	Número de células [cm ⁻¹]	Densidad [kg/m ³]	Resistencia a la tracción [kPa]	Rebote de bola [%]	Dureza de indentación (CLD 40%) [kPa]	Aumento de dureza de indentación [%]	Porosidad [mm]
		Aditivo	Poliol										
1	Referencia	0	100	107	32,5	0,5	12	24,3	84,0	33	3,5	-	13
2	Ej. 1 a)	3	97	107	32,4	0,5	12	24,4	87,5	31	4,4	25	19
3	Ej. 1 a)	5	95	105	32,4	0,4	12	24,6	85,3	25	4,7	34	33
4	Ej. 2 a1)	3	97	108	32,4	0,3	12	24,6	86,4	34	4,5	28	24
5	Ej. 2 a1)	5	95	110	32,6	0,4	12	24,5	84,7	30	4,8	37	42
6	Ej. 3 b)	3	97	129	32,7	0,2	12	24,1	85,9	28	4,5	28	> 300
7	Ej. 3 b)	5	95	153 ^{c)}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

a) Aditivo según la invención, sintetizado según el Ejemplo 1

a1) Aditivo, sintetizado según el Ejemplo 2

b) Aditivo no correspondiente a la invención, sintetizado según el Ejemplo 3

c) La espuma asciende y no se deshincha. En su lugar, la espuma asciende posteriormente durante un tiempo prolongado (> 2,5 min). En el subsiguiente enfriamiento, la espuma se contrae en gran medida. Debido a la contracción no se pudo realizar una medición de las propiedades físicas.

Tabla 7: Resultados de espumado en el caso de empleo de diferentes aditivos endurecedores de espuma según la Formulación II

Nº	Aditivo	Cantidad de empleo [pphp]		Tiempo de ascenso [s]	Altura de ascenso [cm]	Recaída [cm]	Número de células [cm ⁻¹]	Densidad [kg/m ³]	Resistencia a la tracción [kPa]	Rebote de bola [%]	Dureza de indentación (CLD 40%) [kPa]	Aumento de dureza de indentación [%]	Porosidad [mm]
		Aditivo	Poliol										
8	Referencia	0	100	85	24,6	0,2	12	15,9	74,6	30	2,5	-	23
9	Ej. 1 a)	3	97	99	24,4	0,3	12	16,0	80,3	29	3,1	24	30
10	Ej. 1 a)	5	95	107	24,3	0,3	12	16,0	80,0	24	3,4	36	74
11	Ej. 2 a1)	3	97	100	24,3	0,3	12	15,9	75,6	30	3,1	24	35
12	Ej. 2 a1)	5	95	103	24,4	0,2	12	15,9	80,3	28	3,5	40	75
13	Ej. 3 b)	3	97	122	24,6	0,1	12	15,7	80,1	25	3,1	24	> 300
14	Ej. 3 b)	5	95	130	24,7	0,1	12	15,6	81,2	25	3,5	40	> 300

a) Aditivo según la invención, sintetizado según el Ejemplo 1

a1) Aditivo, sintetizado según el Ejemplo 2

b) Aditivo no correspondiente a la invención, sintetizado según el Ejemplo 3

Como se representa en la Tabla 6, con la Formulación I (densidad 25 kg/m³) sin aditivo endurecedor de espuma se obtuvo un material celular que presentaba una dureza de indentación de 3,5 kPa en el caso de compresión de 40 % (espuma de referencia, entrada 1, Tabla 6). Con una permeabilidad al aire de 13 mm de columna de agua se obtuvo además una estructura celular de células muy abiertas. Tras adición de 3 pphp de aditivo según la invención producido análogamente al Ejemplo 1 se obtuvo un material celular que presentaba una dureza de indentación de 4,4 kPa en el caso de compresión de 40 % (entrada 2, Tabla 6). Esto corresponde a un aumento de la dureza de 25 %. En el caso de adición de 5 pphp de aditivo según el Ejemplo 1 se pudo obtener un aumento de dureza de 34 % (4,7 kPa, entrada 3, Tabla 6). En ambos casos se obtuvieron asimismo estructuras porosas de células muy abiertas (19 mm de H₂O, entrada 2 y 33 mm de H₂O, entrada 3). En el caso de empleo de 3 pphp de aditivo sintetizado según el Ejemplo 2 se obtuvo una espuma blanda en bloques de células abiertas (24 mm de H₂O) con una dureza de indentación de 4,5 kPa (entrada 4, Tabla 6), lo que corresponde a un aumento de la dureza de 28 % en comparación con la espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma. Con 5 pphp de aditivo según el Ejemplo 2 se pudo obtener un aumento de dureza de 37 % (4,8 kPa, porosidad 42 mm de H₂O, entrada 5, Tabla 6). En el caso de empleo de 3 pphp de aditivo endurecedor de espuma no correspondiente a la invención, que se sintetizó según el Ejemplo 3, también se mostró ciertamente un aumento de la dureza en comparación con la espuma de referencia (4,5 kPa, 28 % de aumento, entrada 6, Tabla 6), pero se obtuvo una estructura de espuma que no era de células abiertas (porosidad > 300 mm de columna de agua). Tras empleo de 5 pphp, la espuma obtenida era incluso tan cerrada que aún se obtuvo una contracción tras enfriamiento. Por lo tanto, no era posible una evaluación de los demás datos físicos.

De la Tabla 7 se desprende que los materiales celulares que se produjeron según la Formulación II (densidad 16 kg/m³) sin aditivo endurecedor de espuma presentan una dureza de indentación de 2,5 kPa en el caso de compresión de 40 % (espuma de referencia, entrada 8, Tabla 7). Con una permeabilidad al aire de 23 mm de columna de agua se obtuvo además una estructura celular de células muy abiertas. Tras adición de 3 pphp de aditivo según la invención producido análogamente al Ejemplo 1 se obtuvo un material celular que presentaba una dureza de indentación de 3,1 kPa en el caso de compresión de 40 % (entrada 9, Tabla 7). Esto corresponde a un aumento de la dureza de 24 %. En el caso de adición de 5 pphp de aditivo según el Ejemplo 1 se pudo obtener un aumento de dureza de 36 % (3,4 kPa, entrada 10, Tabla 7). En ambos casos se obtuvieron asimismo estructuras porosas de células muy abiertas (30 mm de H₂O, entrada 9 y 74 mm de H₂O, entrada 10). En el caso de empleo de 3 pphp de aditivo sintetizado según el Ejemplo 2 se obtuvo una espuma blanda en bloques de células abiertas (35 mm de H₂O) con una dureza de indentación de 3,1 kPa (entrada 11, Tabla 7), lo que corresponde a un aumento de la dureza de 24 % en comparación con la espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma. Con 5 pphp de aditivo según el Ejemplo 2 se pudo obtener un aumento de dureza de 40 % (3,5 kPa, porosidad 75 mm de H₂O, entrada 12, Tabla 7). En el caso de empleo de 3 pphp, o bien 5 pphp de aditivo endurecedor de espuma no correspondiente a la invención, que se sintetizó según el Ejemplo 3, también se mostró ciertamente un aumento de la dureza en comparación con la espuma de referencia (3,1 kPa, 24 % de aumento, entrada 13, Tabla 7, o bien 3,5 kPa, 40 % de aumento, entrada 14, Tabla 7), pero se obtuvo una estructura de espuma que no era de células abiertas (porosidad respectivamente > 300 mm de columna de agua).

De este modo se pudo mostrar que, con el aditivo según la invención, sintetizado según el Ejemplo 1 en la Formulación I y II, se pudo obtener un aumento de dureza significativo en comparación con la espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma. En todos los casos se pudieron obtener además estructuras celulares suficientemente abiertas. Con el aditivo no correspondiente a la invención, que se produjo según el Ejemplo 3, se pudo obtener asimismo un aumento de la dureza en comparación con la referencia, pero se demostró que en todos los casos se obtuvo una estructura porosa muy cerrada.

De la Tabla 8 se desprende que los materiales celulares que se produjeron con el aditivo según la invención (sintetizados análogamente al Ejemplo 1) según la Formulación III (entrada 16, Tabla 8), presentan propiedades de envejecimiento mejores que la espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma (entrada 15, Tabla 8) o el material celular que se produjo con 3 partes de aditivo no correspondiente a la invención según el Ejemplo 3 (entrada 18, Tabla 8). Para obtener una buena comparabilidad, todas las espumas analizadas debían presentar tanto una dureza de indentación comparable como también una permeabilidad al aire comparable. Para conseguir esto se varió la cantidad de catalizador de estaño en los espumados individuales. La espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma se produjo con 0,28 pphp de KOSMOS[®] 29 (catalizador de estaño, disponible en la firma Evonik Industries AG: sal de estaño(II) de ácido 2-etilhexanoico) dureza de impresión (ILD 40 %) 110 N, permeabilidad al aire 49 mm de H₂O, entrada 15, Tabla 8), mientras que las espumas que contenían 3 pphp de aditivo endurecedor de espuma según la invención conforme al Ejemplo 1 se produjeron con una cantidad de 0,22 pphp de KOSMOS[®]29 (dureza de impresión (ILD 40 %) 113 N, permeabilidad al aire 43 mm de H₂O, entrada 16, Tabla 8). La espuma que se produjo con 3 partes de aditivo según el Ejemplo 3 no correspondiente a la invención contenía únicamente 0,18 pphp de KOSMOS[®] 29 (dureza de impresión (ILD 40 %) 115 N, permeabilidad al aire 48 mm de H₂O, entrada 18, Tabla 8).

A continuación se sometieron las espumas obtenidas a un ensayo de envejecimiento en ajuste a la norma ISO 3385-1975 para la investigación de las propiedades de envejecimiento. A tal efecto se comprimió una muestra de espuma de 380 mm x 380 mm x 50 mm de tamaño 80000 veces con una frecuencia de 70 ciclos por minuto hasta 70 % de su altura original, y se destensó esta de nuevo. A continuación se calculó la pérdida de grosor de la espuma y la pérdida de dureza de impresión. Las propiedades de envejecimiento mejoradas de los materiales celulares que se produjeron

5 con los aditivos según la invención se mostraron en especial en la menor pérdida de dureza tras compresión de 80000 veces. De este modo, tras indentación de 40 % se pudo calcular una pérdida de dureza de impresión de 16,2 % en el caso del aditivo según la invención (entrada 16, Tabla 8), mientras que la referencia presentaba una pérdida de dureza de impresión de 24,6 % (entrada 15, Tabla 8). El material celular que se obtuvo con 3 partes de aditivo no correspondiente a la invención según el Ejemplo 3 presentaba una pérdida de dureza de impresión de 25,6 % tras 80000 indentaciones a 40 % de la altura original (entrada 18, Tabla 8).

10 La Tabla 9 muestra que, también con dióxido de carbono como agente propulsor físico (Formulación IV, densidad 18 kg/m³), mediante empleo del aditivo según la invención se puede obtener un aumento de dureza significativo, reduciéndose solo marginalmente la permeabilidad al aire de los materiales celulares obtenidos. Los materiales
15 celulares que se produjeron sin aditivo endurecedor de espuma presentaban una dureza de indentación de 2,0 kPa en el caso de compresión de 40 % (espuma de referencia, entrada 19, Tabla 9). Con una permeabilidad al aire de 11 mm de columna de agua se obtuvo además una estructura celular de células muy abiertas. Tras adición de 3 pphp de aditivo según la invención producido análogamente al Ejemplo 1 se obtuvo un material celular que presentaba una
20 dureza de indentación de 2,4 kPa en el caso de compresión de 40 % (entrada 20, Tabla 9). Esto corresponde a un aumento de la dureza de 20 %. En el caso de adición de 5 pphp de aditivo según el Ejemplo 1 se pudo obtener un aumento de dureza de 30 % (2,6 kPa, entrada 21, Tabla 9). En ambos casos se obtuvieron asimismo estructuras porosas de células muy abiertas (23 mm de H₂O, entrada 20 y 45 mm de H₂O, entrada 21). En el caso de empleo de
25 3 pphp de aditivo sintetizado según el Ejemplo 2 se obtuvo una espuma blanda en bloques de células abiertas (30 mm de H₂O) con una dureza de indentación de 2,5 kPa (entrada 22, Tabla 9), lo que corresponde a un aumento de la dureza de 25 % en comparación con la espuma de referencia sin aditivo endurecedor de espuma. Con 5 pphp de aditivo según el Ejemplo 2 se pudo obtener un aumento de dureza de 30 % (2,6 kPa, porosidad 49 mm de H₂O, entrada 23, Tabla 9). En el caso de empleo de 3 pphp, o bien 5 pphp de aditivo endurecedor de espuma no correspondiente a la invención, que se sintetizó según el Ejemplo 3, también se mostró ciertamente un aumento de la dureza en comparación con la espuma de referencia (2,4 kPa, 20 % de aumento, entrada 24, Tabla 9, o bien 2,6 kPa, 30 % de aumento, entrada 25, Tabla 9), pero se obtuvo una estructura de espuma que no era de células abiertas (porosidad respectivamente > 300 mm de columna de agua).

Tabla 8: Resultados del espumado en el caso de empleo de diferentes aditivos endurecedores de espuma según la Formulación III y resultados de la investigación de las propiedades de envejecimiento en ajuste a la norma ISO 3385-1975 (E).

Nº	Aditivo	Cantidad de empleo [pphp]		Dureza de impresión (ILD 40 %, 24 h) [N]	Porosidad [mm]	Pérdida de dureza de impresión [%]	Pérdida de grosor de espuma [%]
		Aditivo	Poliol				
15	Referencia	0	100	110	49	24,6	2,0
16	Ej. 1 ^{a)}	3	97	113	43	16,2	2,0
17	Ej. 2 ^{a1)}	3	97	113	44	15,8	1,8
18	Ej. 3 ^{b)}	3	97	115	48	25,9	2,4

a) Aditivo según la invención, sintetizado según el Ejemplo 1
a1) Aditivo, sintetizado según el Ejemplo 2
b) Aditivo no correspondiente a la invención, sintetizado según el Ejemplo 3

Tabla 9: Resultados de espumado en el caso de empleo de diferentes aditivos endurecedores de espuma según la Formulación IV

Nº	Aditivo	Cantidad de empleo [pphp]		Tiempo de ascenso [s]	Recatida [cm]	Número de células [cm ⁻¹]	Densidad [kg/m ³]	Dureza de indentación (CLD 40%) [kPa]	Aumento de dureza de indentación [%]	Porosidad [mm]
		Aditivo	Poliol							
19	Referencia	0	100	100	0,2	11	17,5	2,0	-	11
20	Ej. 1 a)	3	100	99	0,3	11	17,7	2,4	20	23
21	Ej. 1 a)	5	100	100	0,3	11	17,8	2,6	30	45
22	Ej. 2 a ¹⁾	3	100	102	0,2	11	17,8	2,5	25	30
23	Ej. 2 a ¹⁾	5	100	101	0,2	11	17,7	2,6	30	49
24	Ej. 3 b)	3	100	122	0,1	11	17,5	2,4	20	> 300
25	Ej. 3 b)	5	100	128	0,0	11	17,3	2,6	30	> 300

a) Aditivo según la invención, sintetizado según el Ejemplo 1

a¹⁾ Aditivo, sintetizado según el Ejemplo 2

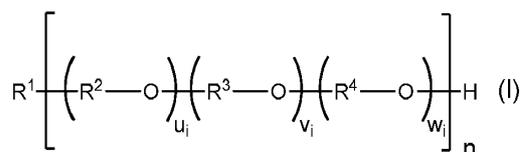
b) Aditivo no correspondiente a la invención, sintetizado según el Ejemplo 3

REIVINDICACIONES

1. Aditivo apropiado para el aumento de la dureza en la producción de espuma blanda de poliuretano, que contiene al menos un compuesto (V),

- (i) que contiene al menos tres átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos,
- (ii) presenta un índice de hidroxilo medio, determinado según la norma DIN 53240-1:2013-06, de 80-280 mg de KOH/g, preferentemente de 100 - 250 mg de KOH/g,
- (iii) contiene > 50 % en peso de óxido de etileno enlazado en la molécula, % en peso referido al contenido en óxido de alquileo total del compuesto (V),

presentando el compuesto (V) según la invención al menos 50 % de grupos OH primarios y seleccionándose este a partir de compuestos de la Fórmula (I)



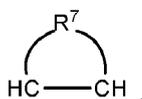
donde

R¹= resto de sustancia iniciadora sin átomos de H activos para la alcoxilación, como preferentemente restos de moléculas de alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxiésteres, poliéter-poliolios, poliéster-poliolios, poliésteréter-poliolios, poliolios de policarbonato, polietileniminas, poliéter-aminas, poliéter-tioles, poliolios de poliacrilato, aceite de ricino, de mono-, di- o triglicéridos de ácido ricinoleico, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄, que contienen en media al menos 3 grupos OH por molécula,

R² CH₂-CH(CH₃),

R³ CH₂-CH₂,

R⁴ CH₂-CH(R⁵), CH(R⁶)-CH(R⁶), CH₂-C(R⁶)₂, C(R⁶)₂-C(R⁶)₂,



CH₂-CH-CH₂-R⁸, C₆H₆-CH-CH₂, C₆H₆-C(CH₃)-CH₂, resto de moléculas de grasas mono- o poliepoxidadas o aceites como mono-, di- y triglicéridos o resto de moléculas de ácidos grasos mono- o poliepoxidados o sus ésteres de alquilo C₁-C₂₄,

R⁵ resto alquilo C₂ a C₂₄, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R⁶ resto alquilo C₂ a C₂₄, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R⁷ resto alquilo C₃ a C₆, que está dispuesto linealmente,

R⁸ OH, Cl, OCH₃, OCH₂-CH₃, O-CH₂-CH=CH₂, O-CH=CH₂

y considerándose

u_i ≥ 1,

v_i ≥ 1,

w_i números enteros de 0 - 400; en especial w_i = 0

n número entero de 3 a 25, preferentemente de 3 a 10, en especial 3 a 8,

i número entero con i = 1 a n,

siendo

arbitrario el orden de componentes monoméricos en las cadenas poliméricas individuales 1 a n, y pudiendo estar compuestas las cadenas de n-polímero independientemente entre sí,

estando en posición terminal el óxido de etileno enlazado en la molécula al menos en 90 %, % referido al óxido de etileno total enlazado en la molécula,

y

conteniendo los compuestos (V) contenidos 55 a 99 % en peso de óxido de etileno y 1 a 45 % en peso de óxido de propileno, % en peso referido al contenido en óxido de alquileo total del compuesto (V) según la Fórmula (I).

2. Aditivo según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto (V) presenta una funcionalidad de 3 - 10, preferentemente 3-8.
3. Aditivo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el óxido de etileno enlazado en la molécula está en posición terminal en 100 %, preferentemente en forma de bloques, % referido al óxido de etileno total enlazado en la molécula.
4. Aditivo según la una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se trata de un líquido a temperatura ambiente y a presión atmosférica.
5. Aditivo según la una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los compuestos (V) contenidos contienen 60 a 85 % en peso de óxido de etileno y 15 a 40 % en peso de óxido de propileno, % en peso referido al contenido en óxido de alquileno total del compuesto (V) según la Fórmula (I).
6. Procedimiento para la producción de espumas de poliuretano, preferentemente espumas blandas de PU, mediante reacción de
- (a) uno o varios componentes de polioliol con
 - (b) uno o varios componentes de isocianato, en presencia
 - (c) de un aditivo,
 - (d) de catalizadores,
 - (e) de agua y, en caso dado, agentes propulsores orgánicos, preferentemente dióxido de carbono y/o cloruro de metileno,
 - (g) de estabilizadores y, en caso dado, emulsionantes y
 - (f) en caso dado de otros aditivos,
- caracterizado por que como aditivo se emplea una composición de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene al menos un compuesto (V).
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se emplean 0,1 a 10 partes en peso, en especial 0,5 a 8 partes en peso de compuestos (V) por 100 partes de polioliol empleado en total.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7 para la producción de materiales celulares blandos de poliuretano, que presenta
- una permeabilidad a gases (A) de 1 a 300 mm de columna de agua, preferentemente 3 a 250 mm de columna de agua,
 - una densidad (B) preferentemente de 5 a 150 kg/m³, preferentemente de 10 a 130 kg/m³ y de modo especialmente preferente de 15 a 100 kg/m³,
 - una estructura porosa (C) preferentemente con 5 a 25 células/cm,
 - una tensión compresiva (D) de 0,1 kPa a 15 kPa, preferentemente 0,5 a 13 kPa, en especial preferentemente 2 a 11 kPa, así como
 - preferentemente una estructura celular de células abiertas en más de 80 % (E),
- (A) a (E) medidos como se indica respectivamente en la descripción.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que se emplea como isocianato 2,4-diisocianato de tolueno como mezcla de isómeros, en especial como mezcla de 80 % de 2,4-diisocianato de tolueno y 20 % de 2,6-diisocianato de tolueno.
10. Espuma de poliuretano obtenible según un procedimiento de las reivindicaciones 6 a 9, tratándose preferentemente de una espuma blanda de poliuretano, una espuma moldeada de poliuretano o una espuma blanda en bloques de poliuretano de ascenso libre.
11. Espuma de poliuretano según la reivindicación 10, que presenta
- una permeabilidad a gases (A) de 1 a 300 mm de columna de agua, preferentemente 3 a 250 mm de columna de agua,
 - una densidad (B) preferentemente de 5 a 150 kg/m³, preferentemente de 10 a 130 kg/m³ y de modo especialmente preferente de 15 a 100 kg/m³,
 - una estructura porosa (C) preferentemente con 5 a 25 células/cm,
 - una tensión compresiva (D) de 0,1 kPa a 15 kPa, preferentemente 0,5 a 13 kPa, en especial preferentemente 2 a 11 kPa, así como
 - preferentemente una estructura celular de células abiertas en más de 80 % (E),

(A) a (E) medidos como se indica respectivamente en la descripción.

5 12. Empleo de la espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 10 u 11 como espuma de embalaje, colchón, acolchado de muebles, material en espacios interiores de vehículos, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, revestimiento interno de automóviles, material de absorción acústico, suelas de zapatos, material celular para sostenes, espuma para el reverso de alfombras, espuma de filtros, esponja o para la producción de productos correspondientes, en especial como material en espacios interiores de vehículos.

10 13. Empleo de un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la mejora de la dureza de espuma blanda de poliuretano bajo obtención de una apertura de células suficiente, en especial evitando una reducción del índice de TDI o de las cantidades de catalizador y/o para la mejora de las propiedades de envejecimiento de espuma blanda de poliuretano, respectivamente en el transcurso de la producción de espuma.

15 14. Disolución de activador apropiada para la producción de espuma blanda de poliuretano, que comprende aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, así como estabilizadores, catalizadores, agentes propulsores, como en especial agua, así como opcionalmente otros aditivos, como en especial agentes ignífugos, antioxidantes, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, agentes de apertura de células y/o reticulantes, estando la disolución de activador exenta de isocianatos y polioles diferentes al compuesto (V).